Zur Kenntnis der Bildungsformen des Silbers

Inaugural-Dissertation

der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Kaiser Wilhelms-Universität Strassburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Emil Eydmann

aus

Zinsweiler, Kreis Hagenau, Elsass.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Madretsch
Dissert.-Druckerei A. Umiker
1913

Meinem Vater!

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Prof. Dr. Kohlschütter im chemischen Laboratorium der Kaiser Wilhelms-Universität Strassburg begonnen und unter seiner Leitung im chemischen Laboratorium der Universität Bern weitergeführt und vollendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. V. KOHLSCHÜTTER

Direktor der anorganischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Bern, für die vielseitige Anregung und Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit und das stete Interesse an meiner Ausbildung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Professor Dr. J. THIELE,

Direktor des chemischen Instituts der Kaiser Wilhelms-Universität Strassburg, danke ich für das Interesse, das er meinen Studien entgegengebracht hat.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung 11

I. Abscheidung von Silber.

A) Zersetzung fester Silberverbindungen.

1. Zersetzung von Silberoxyd 14
2. Zersetzung von Silberkarbonat 18
3. Formänderung durch Erhitzen in Sauerstoff. Oxydation von Silber 21
4. Zersetzung von Silberoxalat 23
5. Zersetzung von Silberazid 27
6. Zersetzung von Silberhyponitrit 28
7. Zersetzung von Silbernitrit 29

B) Umsetzungsreaktionen.

8. Reduktion von Silberoxyd durch Wasserstoff. Fraktionierung der Silberpulver durch Sieben. Bestimmung der Korngrösse 32
9. Reduktion von Silberoxyd durch Kohlenoxyd 34
10 Reduktion von Silbersulfid. Haarsilberbildung 36
   a) Reduktion von Silbersulfid durch Wasserstoff 37
   b) Reduktion von Schwefelsilber durch Abrösten 39
   c) Versuche mit Schwefelsilber im Vakuum 42
   d) Bildung von Schwefelsilber aus den Elementen 43

C) Abscheidung von Silber auf nassem Weg.

11. Reduktion von Chlorsilber.
   a) Molekulares Silber nach *Wislicenus*. Formändernde Wirkung von Säure auf Silberpulver . . 44
   b) Reduktion von Chlorsilber nach *Stas* 49
   c) Reduktion von Chlorsilber nach *Vanino* 49
12. Reduktion von Silbernitrat durch Schwefeldioxyd 50

II. Charakterisierung der verschiedenen Formen des Silbers.

1. Beschreibung nach dem äussern Aussehen. 51
2. Mikroskopische Untersuchung 53
3. Prüfung auf Unterschiede im Energieinhalt.
   a) Gleichgewicht: $Ag + Fe^{\cdots} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$ 55
   b) Bestimmung des Potentials Ag/Ag^{+} 58
4. Dichte 60
5. Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Silberpulver 62

III. Einfluss der Temperatur auf Silberpulver 71

Seite

1. Untersuchungsmethode. Silberpastillen.
2. Lockerheit der Silberpulver 73
3. Sinterungsversuche 76
   a) Zusammenhang zwischen Volum und Hohlvolum der Pastillen. Pastillenlänge.
   b) Allgemeiner Verlauf der Sinterung.
      α) Stufenweise Erhitzung 81
      β) Direkte Erhitzung auf die Endhitze 82
   c) Abhängigkeit der Sinterung von der Silberart.
   d) Einfluss verschiedener Gase auf die Sinterung.

IV. Zusammenfassende Charakteristik der Silberarten. Zusammenhang zwischen Form und Bildungsbedingungen 88

V. Zusammenfassung 91

Verzeichnis der untersuchten Silberarten und der im Text gebrauchten Abkürzungen

1. Ag_2/O: Silberoxyd durch Erhitzen auf 350° zersetzt (I. A. 1).
2. Ag_2/CO_3: Silberkarbonat durch stufenweises Erhitzen auf 200° und 350° zersetzt (I. A. 2).
3. Ag_2/CO_3 (350): Silberkarbonat durch direktes Erhitzen auf 350° zersetzt (I. A. 2).
4. Silberpräparate, die durch Erhitzen von Blattsilber in Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd erhalten wurden (I. A. 3).
5. Ag_2/C_2O_4: Silberoxalat, langsam zersetzt (I. A. 4).
6. Ag_2/C_2O_4 (ex): Silberoxalat, rasch zersetzt (I. A. 4).
7. Ag/N_3: Silberazid, durch Explosion zersetzt (I. A. 5).
8. Ag_2/N_2O_2: Silberhyponitrit durch Erhitzen im Vakuum zersetzt (I. A. 6).
9. Ag/NO_2: Silbernitrit (im Kohlensäurestrom) zersetzt (I. A. 7).
10. Ag/Slfd: Sulfamidsilber, durch Erhitzen zersetzt.
11. Ag,H_2: Silber, durch Reduktion von Ag_2O im Wasserstoffstrom erhalten (I. B. 8).
12. Ag,CO: Silber, durch Reduktion von Ag_2O mit Kohlenoxyd erhalten (I. B. 9).
13. Ag_2/S: Haarsilber, aus Schwefelsilber durch Reduktion mit Wasserstoff oder Abrösten erhalten (I. B. 10 a—c).
14. Molekulares Silber: aus Chlorsilber mit Zink und Säure abgeschieden (I. C. 11 a).
    MB: Molekulares Silber, mit Alkohol und Aether gewaschen, auf Filtrierpapier, dann bei 100° getrocknet.
    Ag,Zn: Molekulares Silber, mit Ammoniak behandelt, mit Wasser gewaschen, im Vakuum auf dem Wasserbad getrocknet.
    MA: ist Ag,Zn, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, auf Filtrierpapier getrocknet.
15. Ag,St und D: Silber, aus Chlorsilber mit Milchzucker und Alkali abgeschieeen (I. C. 11 c).
16. Ag,T: Silber, aus AgCl mit Traubenzucker und Alkali abgeschieden.
17. Ag,V: Silber aus Chlorsilber mit Formaldehyd und Alkali abgeschieden (I. C. 11 d).
18. Ag,SO_2: Silber, aus Silbernitratlösung durch Schwefeldioxyd gefällt (I. C. 12).

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548001_0048

Viele einfache und zusammengesetzte Stoffe werden je nach den Umständen in Formen erhalten, die sich ohne weiteres durch Aussehen und Verhalten unterscheiden, ohne dass immer eine erkennbare Isomerie oder Polymorphie vorliegt. Diesen „Erscheinungsformen" kommt ein chemisches Interesse vor allem deswegen zu, weil die Formen sehr häufig in Zusammenhang stehen mit den Bildungsreaktionen, insofern nach demselben Verfahren ein Stoff immer in der gleichen, charakteristischen Form erhalten wird, während ein anderes Verfahren ein ganz anderes, aber ebenfalls dafür charakteristisches Produkt liefert. Fälle, in denen das Darstellungsverfahren sofort am Aussehen eines Produkts erkennbar ist, sind nicht selten.

Zu den Stoffen, bei denen diese Erscheinung besonders ausgeprägt auftritt, gehört das *Silber*. Es sind daher schon oft verschiedene allotrope Modifikationen des Silbers aufgestellt worden, auch abgesehen von den sogenannten „allotropen" Silberarten von *Carey Lea*, Präparaten, die heute den kolloiden Zerteilungen von Metallen zugerechnet werden müssen.

Der wesentliche Unterschied zwischen isomeren und daher auch allotropen Stoffen liegt in ihrem verschiedenen Energieinhalt. Dieser kann sich auf mannigfache Weise äussern: als Lösungswärme, Reaktionswärme, Potential, Löslichkeit u. a. m. Alle diese verschiedenen Aeusserungen sind zum Nachweis einer Allotropie des Silbers herangezogen worden.

Berthelot [1]) bestimmte die Wärmemenge, die beim Auflösen des fein verteilten Metalls in stets gleichen Mengen reinen Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt wurde, und hat fünf nach ihrer Herstellung verschiedene Arten von Silber unter-

[1]) Etats allotropiques de l'argent, Ann. Chim. Phys. **22**, 307.

sucht: 1. dünnes Blattsilber; 2. dasselbe Blattsilber, zwanzig Stunden auf 500° bis 550° im Sauerstoff erhitzt; 3. Silber, in Krystallnadeln, durch langsame Elektrolyse einer Lösung von Silbernitrat erhalten; 4. Silber, aus Silbernitratlösung auf Kupferblech niedergeschlagen; 5. Silber 4, auf dunkle Rotglut erhitzt. Von diesen Präparaten schienen nur 3 und 5 identisch zu sein, so dass sich wenigstens vier verschiedene Modifikationen ergeben würden.

Petersen [1]) hat nach komplizierten Verfahren die Oxydationswärme von Silber bestimmt. Auf Grund der erhaltenen Werte unterscheidet er zwei Modifikationen von Silber: Ag_α, mit Kupfer gefällt, und Ag_β, mit Ferrosulfat gefällt, für die sich die beträchtliche Energiedifferenz von 32,8 Cal. ergab.

Pissarjewsky [2]) untersuchte das Gleichgewicht: $Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + (Ag)$. Die Gleichgewichtskonstante $k = \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{C_{Ag^{\cdot}} + C_{Fe^{\cdot\cdot}}}$ hatte je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Werte. Ausserdem zeigte sich, dass der Wärmeeffekt der Reaktion: $Ag_2SO_4 + FeSO_4$ in wässeriger Lösung bedeutenden Schwankungen unterworfen war. Weiterhin wurde die Messung der Potentiale von Silber-Elektroden gegen Lösungen von Silbersulfat vorgenommen. Die gefundenen Werte unterschieden sich bedeutend voneinander, und die genannten Erscheinungen führten zu der Folgerung, dass bei der gegenseitigen Einwirkung von Ag_2SO_4 und $FeSO_4$ verschiedene Modifikationen von Silber ausfallen. Diese Tatsache würde die verschiedenen Zahlenwerte für die Konstante des Gleichgewichts $Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ erklären; denn jeder Modifikation des Silbers käme, ihrem Energieinhalt entsprechend, eine verschiedene Löslichkeit zu. Allerdings ist durch *Ostwalds* Untersuchung der Verschiedenheit zwischen gelbem und rotem Quecksilberoxyd [3]) nachgewiesen, dass die Sättigungskonzentration von der Korngrösse abhängt, dass also die Oberflächenenergie Einfluss auf chemische Gleichgewichte gewinnen kann, so dass also hiernach noch keine Verschiedenheit im Energiegehalt des Stoffes vorzuliegen braucht. Ueberdies ist

[1]) Zt. phys. Ch. **8**, 616.
[2]) Zt. anorg. Ch. **58**, 399.
[3]) Zt. phys. Ch. **34**, 495.

von *Cohen*[1]) gezeigt worden, dass die fünf Arten des Silbers, die *Berthelot* unterscheidet, keine grössern Potentialdifferenzen gegen einander zeigen, als zwischen Teilen desselben Präparates vorkommen.

Hiermit ist die Frage jedoch nicht erledigt, sondern nur verschoben. Die Verschiedenheit ist unverkennbar vorhanden, und es kommt darauf an:

1. festzustellen, *worin die Verschiedenheit eigentlich besteht, d. h. welche Eigenschaften oder Gruppen von Eigenschaften Abweichungen von dem normalen — in den „Konstanten" niedergelegten — Verhalten zeigen;*
2. *den Einfluss der Darstellungsmethode auf die Form des Produktes auf definierte Faktoren zurückzuführen.*

Im Hinblick auf diese Aufgabe habe ich verschiedene Reaktionen, die zur Abscheidung von Silber führen, auf ihren Verlauf und ihre Bedingungen untersucht, um die „Vorgeschichte" der Produkte zu kennen. Dann habe ich die verschiedenen Formen, in denen das Silber erhalten wurde, zu charakterisieren versucht. Hierbei wurde noch notwendig, die Wirkung gewisser äusserer Faktoren, — besonders der Temperatur — die beim Bildungsvorgang bereits mitsprechen, auf Silber verschiedener Form zu untersuchen.

Die Reaktionen, die zur Silberabscheidung führen, sind fürs erste und rein äusserlich einteilbar in:

I. Reaktionen auf trockenem Wege.
II. Reaktionen auf nassem Wege.

Es wurden vorwiegend solche nach I. untersucht. Diese zerfallen wieder in zwei Klassen:

A. Zersetzung fester Silberverbindungen:

z. B. $Ag_2O \longrightarrow Ag_2 + O$

B. Umsetzungsreaktionen:

z. B. $Ag_2O + H_2 \longrightarrow Ag_2 + H_2O$

Von Reaktionen auf nassem Wege wurden nur wenige untersucht; die durch sie erhaltenen Silberpräparate wurden hauptsächlich dazu benutzt, die die Form des Silbers bedingenden oder verändernden äussern Faktoren zu studieren.

---

[1]) Zt. Elektroch **12**, 589.

I. Abscheidung von Silber.

A. Zersetzung fester Silberverbindungen.

1. Zersetzung von Silberoxyd.

Das zu meinen Untersuchungen verwendete Silberoxyd stellte ich folgendermassen her: Eine $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung wurde bei Wasserbadtemperatur mit einer zur vollständigen Ausfällung nicht ganz zureichenden Menge $\frac{n}{10}$ Natronlauge — reinstes Präparat von Kahlbaum, aus Natriummetall hergestellt — versetzt. Das ausgefällte Oxyd wurde durch Dekantieren mit heissem Wasser ausgewaschen und auf einer Filterplatte abgesaugt. Die auf dem Filtrierpapier unmittelbar aufliegende Schicht wurde entfernt und das Oxyd im Vakuumexsikkator über Ätzkali getrocknet. Das trockene Oxyd bildete ein mattes, schwarzbraunes, sehr feines Pulver.

Die Zersetzung: $Ag_2O \longrightarrow Ag_2 + O$ ist schon mehrfach studiert worden. Demgemäss sind Angaben über das Verhalten des Silberoxyds und über den Verlauf der Zersetzung sehr mannigfach. *Berthelot*[1]) hat beobachtet, dass sowohl feuchtes wie trockenes Silberoxyd sieben Jahre unverändert geblieben ist. Nach *Carnelley* und *Walker*[2]) ist Silberoxyd zwischen 180° und 270° beständig. *V. Meyer*[3]) fand, dass Silberoxyd sich im Luftstrom bei 250° unter Sauerstoffabgabe zu zersetzen beginnt. Nach einer Beobachtung von *Carey Lea*[4]) hält Silberoxyd, das 20 Stunden bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde, noch Wasser zurück, das es erst beim Erhitzen auf 160—165° unter gleichzeitigem Verlust von Sauerstoff, also beginnender Zersetzung, abgibt. Nch *Lewis* (s. u.) liegt die Zersetzungstemperatur über 300°; denn es konnten Präparate von Silberoxyd mehrere Stunden ohne merkliche Zersetzung auf etwa 320° erhitzt werden.

[1]) Ann. Chim. Phys. [8], **6**, 195—99.
[2]) J. B. 1888, 459.
[3]) Ber. **30**, 2515 (1897).
[4]) Zeitschr. anorg. Ch. **2**, 449.

Der Zersetzungsdruck des Silberoxyds ist zum ersten Mal von *Le Chatelier* zu messen versucht und bei 300° C zwischen 10 und 15 Atmosphären liegend befunden worden. *Lewis*[1]) dagegen bestimmte ihn bei 302° zu 20,5 Atm., bei 325° zu 32 Atm. und bei 445° zu 207 Atm.; hieraus ergibt sich mit Hülfe der *Clausius*'schen Gleichung $\frac{dp}{dt} = \frac{Q}{T(v-V)}$ der Zersetzungsdruck des Silberoxyds bei 25° zu $p = 5.10^{-4}$ Atm.

Der Verlauf der Zersetzung von Silberoxyd ist von *Lewis*[2]) eingehend studiert worden. Er schreibt: „Zu Anfang ist die Geschwindigkeit [der Zersetzung bei konstanter Temperatur] sehr gering, dann nimmt sie zu, rascher und rascher, und erreicht ein Maximum; hierauf sinkt sie schnell, später langsamer, bis zuletzt die Umsetzung vollständig ist. Diese Zersetzung hat den allgemeinen Charakter einer Explosion, und sie ist in Wirklichkeit auch nichts mehr oder weniger als eine Explosion, die langsam genug verläuft, um ihre Geschwindigkeit messen zu lassen, und die sich von einer gewöhnlichen Explosion nur dadurch unterscheidet, dass die letztere Reaktion mit wachsender Geschwindigkeit verläuft, weil die Temperatur durch die abgegebene Reaktionswärme steigt, während die von uns zu untersuchende Zersetzung bei konstanter Temperatur vor sich geht und sicher eine endotherme Reaktion ist." Die Ursache der Beschleunigung der Zersetzung ist Autokatalyse; das katalysierende Agens ist metallisches Silber. Besonders interessant ist die Beobachtung, dass auch Platin und Mangandioxyd, in feiner Verteilung dem Silberoxyd beigemengt, dessen Zersetzungsgeschwindigkeit erhöhen. Weiterhin hat *Lewis* gefunden, dass verschieden dargestellte Präparate sich verschieden schnell zersetzen. Genauere Angaben über Form und Art des bei diesen Zersetzungen enthaltenen Silbers sind nicht vorhanden. Daher habe ich die Reaktion noch einmal genauer studiert. Das Oxyd wurde in ein Präparatenröhrchen gebracht und ohne Drücken oder Stopfen zusammengeschüttelt. Hierauf wurde es in einem Rohr erhitzt, das einerseits mit der Wasserstrahlpumpe, anderseits mit einem Manometer zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs verbunden war. Die Temperatur

---

[1]) Zeitschr. phys. Ch. **55**, 449.
[2]) Zeitschr. phys. Ch. **52**, 310.

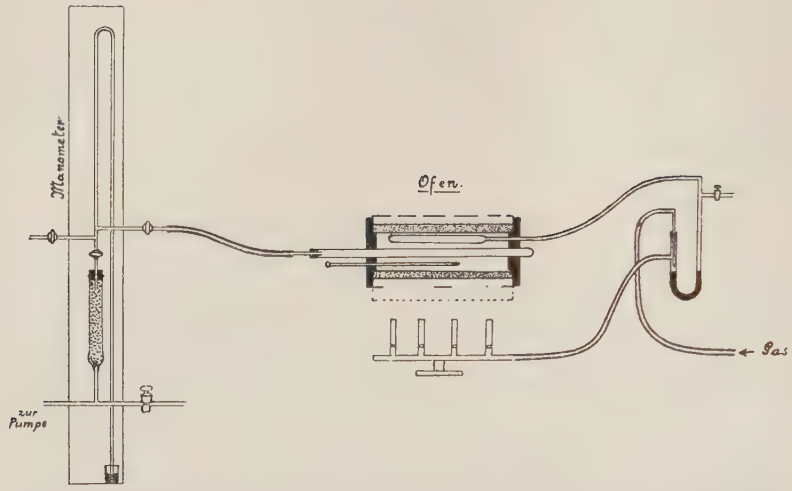
wurde von Zimmertemperatur allmählich auf 325 ° gesteigert und bis zur vollständigen Zersetzung möglichst konstant gehalten. Bei etwa 300 ° begann langsame Gasentwicklung, die mit steigender Temperatur stark beschleunigt wurde. Das abgeschiedene Silber war zu einem harten, weissen, nicht glänzenden Cylinder zusammengesintert, der das Präparatenröhrchen nur noch etwa zur Hälfte erfüllte.

Eine eigentümliche Erscheinung wurde bei folgendem Versuch beobachtet. Silberoxyd wurde innerhalb sieben Stunden langsam von 130 ° auf 270 ° erhitzt. Es war eine geringe, aber gleichmässig zunehmende Gasentwicklung zu bemerken. Das Oxyd war stark gesintert. Auf der Wand des Glasröhrchens war ein Ueberzug von Silber zu erkennen, der unter dem Mikroskop als merkwürdige, dendritische Verästelungen erschien. Diese sonderbare Abscheidung des Silbers aus Silberoxyd hängt vielleicht mit der bei den angewandten Temperaturen beginnenden Zersetzung des Silberoxyds zusammen, während gleichzeitig die letzten Reste von Feuchtigkeit abgegeben werden (vgl. *Carey Lea)*, kann jedoch auch durch katalytische Zersetzung des Silberoxyds durch die Glaswand bedingt sein.

Eine eingehende Beschreibung aller Silberpräparate ist in einem besondern Kapitel zusammengefasst. Zur Abkürzung habe ich die einzelnen Präparate mit besondern Bezeichnungen versehen. Das nach obiger Methode dargestellte Silber wurde Ag_2/O benannt.

Da mir zur Zeit der Ausführung dieser Untersuchungen geeignete Heizvorrichtungen nicht zur Verfügung standen, bediente ich mich bei allen Versuchen, bei denen Konstanthalten höherer Temperaturen notwendig war, eines einfachen mit Gas geheizten Ofens, den ich eigens für meine Bedürfnisse anfertigen liess. Er bestand aus drei konaxialen Röhren aus zirka 1 mm starkem Eisenblech von 5 cm, 8 cm, 11 cm Durchmesser und 25 cm Länge. An dem einen Ende waren die Röhren auf eine Blechscheibe aufgenietet, die in der Mitte einen kreisrunden Ausschnitt von 5 cm Durchmesser trug. Auf der andern Seite bildete eine abnehmbare Blechkappe mit dem gleichen Ausschnitt den Abschluss. Auf die äussere Röhre war ein rechteckiger, etwa 3 cm breiter Ansatz aufgenietet, unter den der Brenner gestellt wurde. Innerhalb dieses Ansatzes trug die Röhre grössere Ausschnitte, die den Heizgasen

Fig. 1.



den Eintritt gestatteten; diametral gegnüber waren einige Zuglöcher angebracht. Der Zwischenraum zwischen der innern und mittleren Röhre war mit Sand ausgefüllt, wodurch die Temperatur leichter konstant gehalten werden konnte. Zur Vermeidung des Wärmeverlustes durch Ausstrahlung war der Ofen mit einer dicken Lage Asbestpapier umwickelt; auf die beiden seitlichen Blechscheiben war Asbestpapier mit Wasserglas aufgeklebt worden. Die innere Röhre, der eigentliche Heizraum des Ofens, war mittelst durchbohrter Asbestscheiben, durch die die Versuchsröhre hindurch geführt wurde, verschlossen. Geheitzt wurde mit einem Reihenbrenner oder einer Heizröhre. Der Gasstrom passierte einen Gasregulator. Durch den einen Asbestdeckel war ein Thermometer, durch den andern ein Thermoregulator eingeführt. Der Ofen arbeitete sehr zufriedenstellend, hatte nur den Nachteil, dass er langsam angeheizt werden musste, da die Temperatur sonst längere Zeit hin und her schwankte. Durch Vorversuche war die Zone konstanter Temperaturverteilung festgelegt worden.

2. Zersetzung von Silberkarbonat.

Silbercarbonat[1]) wurde durch langsames Zufliessenlassen einer stark verdünnten Lösung von Natriumbikarbonat zu einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat unter beständigem Um-

[1]) Zeitschr. anorg. Ch. **65**, 10.

rühren als schwefelgelbes Pulver erhalten. Nach längerem Dekantieren und Stehen unter kaltem Wasser war geringe Bräunung aufgetreten. Das Silberkarbonat wurde abgesaugt und bei 110° im Trockenschrank getrocknet; hierbei trat nochmals geringe Zersetzung ein. Das getrocknete Präparat war ein feines, schmutzig braungelbes Pulver.

Die Zersetzung des Silberkarbonats schliesst sich der des Oxyds eng an; sie verläuft in zwei Stufen.

1. $Ag_2CO_3 \longrightarrow Ag_2O + CO_2$
2. $Ag_2O \longrightarrow Ag_2 + O$

Nach *Colson*[1]) betragen die Tensionen des Silberkarbonats bei t° C p mm Hg:

t°	132	167	182	210	218
p	6	99	173	547	752

Die Reaktion ist umkehrbar, wenn eine Spur Wasser zugegen ist. Wenn aber das Kohlendioxyd völlig getrocknet ist, bleibt die Rückabsorption aus.

Ich habe die Zersetzung des Silberkarbonats im Vakuum und bei Atmosphärendruck vorgenommen.

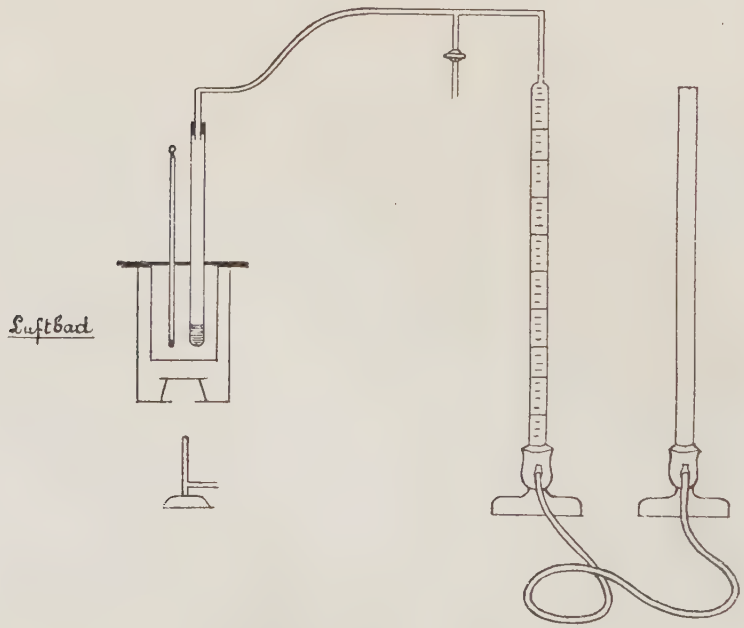
a) *Zersetzung im Vakuum.* Das Silberkarbonat wurde in ein Rohr gebracht, das mit der Quecksilberluftpumpe und einem Manometer in Verbindung stand. Das verwendete Manometer ist in Fig. 1 gezeichnet; die Pumpe war an den freien Hahn des Kreuzweges angeschlossen. Als Heizvorrichtung benutzte ich das in Fig. 2 skizzierte Luftbad. Nach dem Evakuieren wurde langsam angeheizt. Zwischen 150° und 160° begann deutliche Gasentwicklung, die mit steigender Temperatur langsam zunahm, aber trotz Temperaturerhöhung um 6° noch sehr träge verlief. Erst eine weitere Temperatursteigerung beschleunigte die Zersetzung. Als die Gasentwicklung — nach etwa drei Stunden — aufgehört hatte, wobei die Temperatur bis auf 216° gestiegen war, wurde rasch evakuiert, um Absorption von Kohlendioxyd durch das gebildete Silberoxyd zu verhindern. Nachdem der Versuch über Nacht unterbrochen war, wurde auf 316° erhitzt, ohne dass Gasentwicklung zu beobachten war. Trotzdem waren in dem schwarzen Oxyd einige weisse Körnchen metallischen Silbers zu erkennen. Der Versuch musste nochmals unterbrochen werden. Beim Wieder-

[1]) Compt. rend. **132**, 467 (1901).

beginn setzte merkwürdigerweise schon bei 235° eine lebhafte Gasentwicklung ein, die rasch zunahm und normal bis zur vollständigen Zersetzung des Silberoxyds weiter verlief.

b) *Zersetzung unter Atmosphärendruck.* Die Zersetzung wurde in einem Rohr vorgenommen, das mit einer Gasbürette in Verbindung stand (Fig. 2). In den Verbindungsweg war ein **T**-Stück mit Hahn eingeschaltet. Die Temperatur wurde, mit 178° beginnend, langsam gesteigert. Zuerst verlief die Zersetzung ziemlich träge, nahm aber mit steigender Temperatur rasch zu. Bei

Fig. 2.



210° verlief sie anfänglich lebhaft, hörte jedoch nach etwa zwei Stunden fast vollständig auf, ohne dass alles Silberkarbonat zersetzt war. Zur vollständigen Zersetzung wurde die Temperatur auf 245° erhöht. Nachdem alle Kohlensäure ausgetrieben war, wurde das Silberoxyd bei 330—345° zersetzt. Bezeichnung: Ag_2/CO_3.

Eine Portion Silberkarbonat wurde durch direktes Erhitzen auf 350° zersetzt. Bezeichnung: Ag_2/CO_3 350°.

3. Formänderung von Silber durch Erhitzen in Sauerstoff. Oxydation von Silber.

Die Oxydation des Silbers entwickelt eine erhebliche Wärmemenge. Die Bildungswärme des Silberoxyds beträgt pro Mol. Ag_2O nach *Thomsen* 5900 cal., nach *Berthelot* 7000 cal. *Lewis* berechnet aus anderweitigen thermochemischen Daten drei Werte für die Bildungswärme des Silberoxyds, die zwischen den Zahlen von *Thomsen* und *Berthelot* liegen; als Mittelwert findet er 6640 cal. für die Bildungswärme bei konstantem Druck und 6340 cal. bei konstantem Volum. Die Oxydation von Silber muss also freiwillig stattfinden wie bei den meisten andern Metallen. Nach den Versuchen von *Le Chatelier*[1]) tritt bei 300° tatsächlich deutliche Oxydation des Silbers ein, jedoch erst bei 10—15 Atmosphären, da der Dissociationsdruck des Silberoxyds bei dieser Temperatur bereits einen ähnlichen Betrag erreicht. In gewissem Gegensatz hierzu stehen die Beobachtungen *Berthelots*[2]), wonach zwischen Sauerstoff und Silber bei 500—550° sowohl bei gewöhnlichem Druck, wie bei dem Partialdruck von $^1/_5$ Atm. Reaktion eintritt. Die Beobachtungen widersprechen der Theorie insofern, als nach den Versuchen von *Le Chatelier* bei diesen Temperaturen unter Atmosphärendruck sich kein Silberoxyd bilden dürfte, und es müsste, wenn sich etwas bildete, die Menge des Silberoxyds um so kleiner sein, je höher die Temperatur ist, während von *Berthelot* das Umgekehrte beobachtet wurde.

Ich habe die Versuche *Berthelots* wiederholt, um die eigentümliche Veränderung des Silbers kennen zu lernen, die hierbei eintreten sollte. In etwa $^1/_2$ cm weite Röhren von schwer schmelzbarem Glas wurde ein Blatt Silberfolie eingeführt. Am besten gelang dies durch einen kleinen Kunstgriff. Ein dünner Glasstab wurde mit einem Wollappen gerieben und der auf einer Glasplatte ausgebreiteten Silberfolie langsam genähert; sie wurde vom Glasstab angezogen und konnte auf ihn aufgewickelt werden. Nach dem Einführen in die Röhre wurde der Glasstab in entgegengesetzter Richtung gedreht, wobei das Blattsilber sich ziemlich unversehrt abwickelte. Die Röhren wurden an einer Stelle verengt und mittelst einer Hahnspinne mit der Quecksilberpumpe, dem

[1]) Zeitschr. phys. Ch. **1**, 516.
[2]) Ann. Chim. Phys. **22**, 289 ff.

Manometer und dem Gasometer verbunden. Die Röhren wurden sorgfältig ausgepumpt und entweder evakuiert belassen oder mit verschiedenen Gasen: Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, von bestimmtem Unterdruck gefüllt, so dass der Druck in der Röhre durch Erhitzen etwa auf Atmosphärendruck stieg. Sie wurden entweder nach dem Abschmelzen, oder während sie mit dem Manometer verbunden waren, in einem elektrischen Tiegelofen erhitzt, wobei die Temperatur langsam auf 450° erhöht wurde. Der Verlauf war bei allen Versuchen ungefähr gleich. Bei 260°—270° begann eine Veränderung. Das Blattsilber verlor an einigen Stellen, meist am Rande oder an der Berührungsstelle mit dem Glase, den metallischen Glanz. Mit steigender Temperatur wurde es weiss und durchsichtig wie feines Cigarettenpapier, schrumpfte schliesslich stark zusammen, wobei es den Zusammenhang verlor und in feines Pulver zerfiel.

Man hat es hier zunächst mit einer rein physikalischen Veränderung zu tun, die mit der unten ausführlicher behandelten Sinterung von Silberpulvern dem Wesen nach zusammenfällt. Der Vorgang wird aber teilweise begleitet und unterstützt von einer chemischen Einwirkung des umgebenden Gases, die namentlich bei Sauerstoff evident ist und zu einer eigentümlichen Formänderung des Silbers führt. Bereits bei 260—270° verwandelt sich das Blattsilber in ein lockeres, wolliges Pulver, das ein gänzlich anderes Aussehen zeigt, als die im Vakuum oder in anderen Gasen bei höherer Temperatur erhaltenen Produkte. Auch die Farbe ist mit einem charakteristischen Stich ins Rötlich-Graue merklich verschieden von der weissen bis hellgrauen der letzteren.

Offenbar wird die Auflockerung bewirkt durch abwechselnde Bildung und Zerfall von Silberoxyd. Dass eine Oxydation von Silber durch Sauerstoff bei den in Betracht kommenden Temperaturen stattfinden kann, konnte an einem Silberpulver, das aus Lösung gewonnen war, nachgewiesen werden. Das Silber wurde in eine Röhre eingeschlossen, die wie oben beschrieben, mit Sauerstoff von Atmosphärendruck gefüllt wurde. Während des Versuchs stand die Röhre mit dem Manometer in Verbindung. Es trat bei 270° in 8—10 Stunden geringe aber deutliche Sauerstoffaufnahme ein, erkennbar an der Druckabnahme. Nach einiger Zeit wurde der Sauerstoff mit der Pumpe abgesaugt und Wasserstoff eingefüllt. Beim Erhitzen trat wieder Druckabnahme ein, ein

Zeichen, dass von dem gebildeten Oxyd Wasserstoff aufgenommen wurde. Wurde das im Sauerstoff geglühte Silber mit Wasser geschüttelt, so ging Silber in nachweisbarer Menge in Lösung.

4. Zersetzung von Silberoxalat.

Zur Darstellung von Silberoxalat wurde $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung mit dem gleichen Volum $\frac{n}{10}$ Oxalsäure gefällt. Das äusserst feine, weisse Pulver wurde nach dem Absitzen durch Dekantieren ausgewaschen, abgesaugt, mit Alkohol und Aether nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure im Dunkeln vollständig getrocknet. Das Produkt musste vor Licht geschützt aufbewahrt werden, da es sich leicht zersetzte.

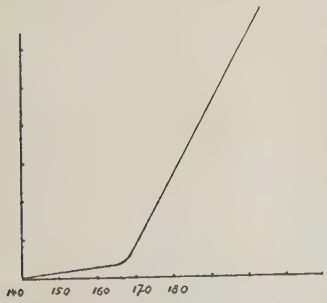
Für die Zersetzung des Silberoxalats konnte, analog der des Silberkarbonats, ebenfalls stufenweiser Zerfall nach $Ag_2C_2O_4 \longrightarrow Ag_2O + CO + CO_2$ in Betracht gezogen werden, obwohl das an sich wenig wahrscheinlich ist. Dann wäre die Reaktion eine Umsetzungsreaktion, entsprechend $Ag_2O + CO \longrightarrow Ag_2 + CO_2$. Von der Zersetzung des Silberkarbonats ist die des Oxalats jedoch prinzipiell verschieden; denn sie ist exotherm. Nach *Berthelot* gilt für die Oxalatzersetzung die Gleichung:

$$Ag_2C_2O_4 \longrightarrow Ag_2 + 2\,CO_2 + 29500 \text{ cal.}$$

Somit ist die Zersetzung eine Explosion; denn sie verläuft unter Wärmeentwicklung und Volumvergrösserung, d. i. Gasentwicklung.

Die Zersetzung des Silberoxalats kann als „langsame" Explosion verfolgt werden und ist als solche schon von *Hoitsema*[1]) genauer studiert worden. Charakteristisch für die Zersetzung ist die starke Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur. Nebenstehende Figur gibt eine graphische Darstellung des Reaktionsverlaufes, wie ihn *Hoitsema* beobachtete, wobei die starke Richtungsänderung der Kurve bei etwa 165 ° auffallend ist. Der Reaktionsverlauf war bei Präparaten verschiedener Darstellung im ganzen gleich; die absoluten Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch wichen stark von-

Fig. 3.



[1]) Zeitschr. phys Ch. **21**, 142.

einander ab. Sowohl bei der Explosion wie bei der langsamen Zersetzung sind die Reaktionsprodukte metallisches Silber und Kohlendioxyd. Ich habe ebenfalls gefunden, dass bei der langsamen Zersetzung nur Kohlendioxyd und kein freies Kohlenoxyd gebildet wird, indem ich Silberoxalat im Kohlensäurestrom zersetzte und die Gase über Kalilauge im Azotometer auffing; ich erhielt weniger als 0,5 ccm Gas, das jedoch kein Kohlenoxyd war, sondern Luft aus der verwendeten Kohlensäure. Es würde ja auch, selbst wenn der Zerfall stufenweise nach $Ag_2\ C_2O_4 \rightarrow Ag_2O + CO + CO_2$ erfolgen sollte, kaum möglich sein, das gebildete Kohlenoxyd zu fassen, da es sofort mit Silberoxyd sich umsetzen könnte.

Um bestimmt definierte Präparate zu erhalten, habe ich die Reaktion im Einzelnen verfolgt. Ich bediente mich anfänglich der in Fig. 1 skizzierten Apparatur mit der Abänderung, dass ich statt des horizontalen Ofens den in Fig. 2 gezeichneten Heizkasten verwendete. Die Substanz befand sich in einem zu einer Kugel aufgeweiteten Glasrohr. Bei dieser Anordnung konnten immer nur kleine Mengen des Oxalats zersetzt werden. Als ich unter Verwendung weiterer Röhren zur Zersetzung grösserer Mengen überging, machte ich die Beobachtung, dass dieselben bei den gleichen Temperaturen plötzlich verpufften oder sogar heftig explodierten, wobei die Röhre und das im Luftbad befindliche Thermometer vollständig zertrümmert wurden. Da die Explosionen durch lokale Ueberhitzungen verursacht schienen, versuchte ich diese dadurch zu vermeiden, dass ich durch ein mechanisches Klopfwerk, welches die Röhre von aussen erschütterte, die Substanz dauernd umschüttelte. Diese Massregel hatte nicht den gewünschten Erfolg. Das Oxalat, das von feinem Silber umhüllt war, ballte sich zu grössern Klumpen zusammen, wodurch die Zersetzung noch gehemmt wurde. Da ich trotz vieler Versuche auf diese Weise nicht zum Ziele kam, ging ich zu einer andern Versuchsanordnung über.

Rasche Zersetzung von Silberoxalat. — In weiten Reagenzgläsern oder kleinen Stehkölbchen wurde eine Messerspitze Silberoxalat in einem Luftbad einer Temperatur von 220 ° ausgesetzt. Das weisse Pulver bräunte sich rasch und verpuffte dann unter Feuererscheinung, wobei eine Rauchwolke aus dem Zersetzungsgefäss ausgestossen und ein Teil des Silbers herausgeschleudert wurde. Drehte man nach der Explosion das Gefäss um, so flossen

Wolken eines schweren, grauen Rauches heraus, der in einer geräumigen Krystallisierschale aufgefangen wurde. Er breitete sich auf dem Boden der Schale in gleichmässiger dünner Schicht aus und haftete daran fest. Er zerfiel auch nach Wochen nicht in Pulver, so dass die Schale umgedreht werden konnte, ohne dass Silber herausfiel. An den Wänden der Zersetzungsgefässe hing ein graues, wolliges, ganz weiches Produkt[1]), von dem ein Teil nach dem Abkühlen abfiel und gewonnen werden konnte. Die Hauptmenge war so fest an die Wände geschleudert worden, dass sie nicht losfiel. Man konnte an der Gefässwand mehrere einige Millimeter breite Streifen beobachten, die die Bahn fortgeschleuderter Silberklümpchen bezeichneten. Durch die Reibung waren die Streifen ganz schwachspiegelnd geworden.

Die Wände der Reagenzgläser waren mit einer dünnen Schicht von Silber überzogen von der gleichen Art, wie sie in der Krystallisierschale erhalten wurde. Diese Schicht war undurchsichtig oder schwach durchscheinend. Bei Erhitzen in der Bunsenflamme wurde sie durchsichtig, wobei die Silberteilchen manchmal zu gröbern Aggregaten zusammentraten und einen Stich ins Gelbliche annahmen.

Das durch Explosion von Silberoxalat erhaltene, ausserordentlich voluminöse Produkt war zur weitern Untersuchung nicht geeignet; denn es war nicht frei von Oxalat, was sich daraus ergab, dass nach längerem Belichten dunkel gefärbte Körnchen erkennbar wurden. Ich habe deshalb nochmals die langsame Zersetzung vorgenommen.

Das Silberoxalat befand sich in einem glasierten Porzellanschiffchen und wurde in einer Glasröhre, die mit einer Gasbürette in Verbindung stand (vgl. Fig. 2) in dem früher beschriebenen Ofen erhitzt. Die Temperatur wurde auf 164 ° konstant gehalten. Dies wurde ohne Gasregulator am bequemsten dadurch erreicht, dass der Ofen indirekt geheizt wurde, indem er auf eine Eisenplatte gesetzt wurde, unter welcher ein Reihenbrenner mit vollen Flammen brannte. Die Temperatur stellte sich zwar sehr langsam ein, blieb aber, wenn einmal erreicht, stundenlang konstant. Die Zersetzung verlief zuerst langsam, nahm aber dann rasch zu, erreichte ein Maximum und nahm dann ziemlich rasch ab.

---

[1]) Bezeichnung: Ag_2/C_2O_4 (ex)

Angewendet	berechnet	gefunden
1,0886 g $Ag_2C_2O_4$	0,7733 g Ag	0,7734 g Ag

Das erhaltene Produkt bildete eine lose zusammenhängende Stange, die als Ganzes aus dem Schiffchen herausfiel, aber durch schwaches Schütteln zerbröckelte. Bezeichnung: Ag_2/C_2O_4.

Bei der Zersetzung des Silberoxalat wurden noch folgende Beobachtungen gemacht.

Silberoxalat, das zwei Stunden erhitzt wurde, nahm durch Streichen mit einem Glasstab Metallglanz an, trotzdem die Zersetzung erst so weit vorgeschritten war, dass es noch verpuffte.

Katalyse durch die Glaswand: Wurde Silberoxalat zwischen zwei Uhrgläsern von verschiedener Krümmung erhitzt, so zersetzte es sich am Rande langsamer als in der Mitte, wo die beiden Uhrgläser das Oxalat berührten. — Von zwei Proben des gleichen Präparates, von denen die eine zwischen zwei Uhrgläsern, die andere auf einem unbedeckten Uhrglas erhitzt wurde, war die erste Probe nach 20 Minuten zersetzt, während bei der zweiten die Zersetzung kaum begonnen hatte.

Zersetzung in Wasser. Silberoxalat lässt sich unter Wasser im Einschmelzrohr bei 140° zersetzen. Das Pulver befand sich in einem Präparatenröhrchen. Dasselbe war nach der Zersetzung mit einer dünnen, spiegelnden Haut metallischen Silbers überzogen. Auch der Teil des Rohres, der vom Wasser bedeckt war, zeigte spiegelnde Ueberzüge. Die Hauptmenge des Silbers hatte eine ähnliche wollige Beschaffenheit, wie das durch Explosion erhaltene Produkt. Einmal zerfiel der poröse Klumpen beim Schütteln mit Wasser zu grauem Pulver. Einige der Röhrchen und Einschmelzrohre waren durch Aufnahme von Silber braun gefärbt worden. Die Präparatenröhrchen waren bei der Reaktion, wahrscheinlich durch die unter Druck gebildete Kohlensäure, so stark angegriffen worden, dass sie von Rissen durchsetzt waren und Glasschiefer sich von den Wänden loslösten.

Wirkung des Lichts. Frisch bereitetes, ausgewaschenes Silberoxalat wurde *a* in einem Jenenser Kolben, *b* in einem Quarzkolben dem Sonnenlicht ausgesetzt. Es trat langsame Kohlendioxydentwicklung ein. Zunächst entstand wenig graugrün gefärbtes Sol, das allmählich in intensiv gelbbraunes Sol überging. Die Reaktion scheint an den Glaswänden — also an der Grenzfläche zwischen Glas und Lösung — vor sich zu gehen. Die Wände waren mit

einem dünnen graugrünen Beschlag belegt. - Festes, trockenes Silberoxalat, das längere Zeit dem Licht ausgesetzt war, gab in einem Fall beim Uebergiessen mit Wasser gelbbraunes Sol, doch konnte der Effekt trotz vieler Bemühungen nicht wieder hervorgerufen werden.

5. Zersetzung von Silberazid.

Zur Darstellung von Silberazid ging ich von käuflichem Natriumazid aus. Dasselbe wurde in Wasser gelöst; nach dem Filtrieren wurde die Lösung mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und mit verdünnter Silbernitratlösung gefällt. Der Niederschlag wurde durch Dekantieren ausgewaschen. Kleine Portionen wurden auf kleinen Filtern abgesaugt, nochmals mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und auf den Filtern an der Luft getrocknet.

Nachdem die rasche Zersetzung des Silberoxalats ein so charakteristisches Präparat gegeben hatte, war es interessant zu sehen, was für ein Produkt das bedeutend explosivere Silberazid ergeben würde. Azide sind nach *Curtins* und *Rissom* zur Herstellung reiner Metalle besonders geeignet, da die meisten beim Erhitzen in Stickstoff und Metall zerfallen, ohne dass Verunreinigung durch Zersetzungsprodukte eintritt. Erschwert wird dieses Verfahren allerdings durch die höchst explosiven Eigenschaften der Schwermetallsalze der Stickwasserstoffsäure.

Da es nicht gelang, durch vorsichtige Temperatursteigerung die Explosion so zu verlangsamen, dass grössere Mengen reinen Metalls zu erhalten waren, versuchte ich die Explosion unter solchen Bedingungen eintreten zu lassen, dass das Reaktionsprodukt gesammelt werden konnte. Zu diesem Zweck wurden auf dem Boden mehrere Bogen Glanzpapier nebeneinander ausgebreitet. Das Silberazid wurde durch Anzünden der mit der Zange gehaltenen Filterchen in einiger Entfernung vom Boden zur Explosion gebracht. Das Filterchen wurde durchschlagen. Auf dem Glanzpapier schlug sich ein grauer Staub nieder, der aber in der Hauptsache aus Papierfasern bestand. Da also der grösste Teil des Silbers bei der Explosion fortgeschleudert wurde, nahm ich die Zersetzung in einer Stahlbombe vor. Durch das mit Schraubengewinde versehene Verschlusstück der Bombe waren zwei kurze, dicke Kupferdrähte isoliert hindurchgeführt und

durch einen Platindraht verbunden. An den Kupferdrähten hatte ich einen Ring aus Papier angebracht, der dem Filter als Träger diente. Nachdem das Verschlusstück mit dem Filter eingeschraubt war, wurde der Platindraht durch den Strom eines Akkumulators zum Glühen erhitzt. Nach erfolgter Explosion — daran kenntlich, dass aus dem seitlichen Hahn der Bombe die Gase herauspfiffen — wurde die Bombe entleert. Das Reaktionsprodukt war zur Untersuchung ungeeignet, da ihm ausser Filterfasern, Roststaub von der schwer zu reinigenden Wand der Bombe beigemengt war.

In reinem Zustande, jedoch nur in äusserst geringer und nur zur mikroskopischen Untersuchung ausreichender Menge, wurde das Reaktionsprodukt schliesslich dadurch erhalten, dass es auf einen Objektträger gestäubt wurde. An einem Platindraht wurde etwas Silberazid in der kleingestellten Flamme eines schräg eingespannten Bunsenbrenners zur Explosion gebracht. Auf dem dicht unter die Flamme gehaltenen Objektträger wurde das umhergeschleuderte Silber als dünne Schicht, als Hauch niedergeschlagen. Bezeichnung: Ag/N_3.

6. Zersetzung von Silberhyponitrit.

Silberhyponitrit wurde nach den Angaben von *Hantzsch* und *Kaufmann*[1]) dargestellt. Es ist wesentlich beständiger als die zuletzt behandelten Verbindungen. Im zerstreuten Tageslicht und beim Aufbewahren wird es nicht verändert; es behält seine rein gelbe Farbe bei. Im direkten Sonnenlicht nimmt es einen gelbgrünen Ton an und wird in feuchtem Zustand oberflächlich tiefschwarz. Nach ältern Angaben von *Divers*[2]), *Zorn*[3]), *van der Plaats*[4]) kann es auf 100° ohne Veränderung erhitzt werden, zersetzt sich oberhalb 110°, beim raschen Erhitzen auf 150° sogar explosionsartig. *Hantzsch* dagegen konnte das Hyponitrit niemals zur Explosion bringen.

Der Verlauf der Zersetzung von Silberhyponitrit und die Reaktionsprodukte sind von *Divers*[5]) und von *Ray* und *Ganguli*[6])

[1]) Ann. **292**, 320.
[2]) Chem. News **23**, 206.
[3]) Ber. **10**, 1306 (1877).
[4]) Ber. **10**, 1507 (1877).
[5]) Journ. Chem. Soc. **75**, 108; C. B. **1899**. I, 820.
[6]) Journ. Chem. Soc. **91**, 1399—1405; C. B. **1907**. II, 1223.

untersucht worden. Nach *Divers* ergibt die quantitative Untersuchung der Zersetzung, dass bei langsamer Zersetzung zwischen 140—160° 27 % Stickstoff, bei schnellerem Vorgang und bei höherer Temperatur 20 % Stickstoff entwickelt werden. Die Reaktion wird in folgender Weise formuliert:

$$2\ (AgON)_2 = 4\ Ag + N_2 + 2\ NO_2$$

NO_2 reagiert mit unzersetztem Hyponitrit:

$$(AgNO)_2 + 4\ NO_2 = 2\ AgNO_3 + 4\ NO$$

Die Bildung von $AgNO_3$ und NO erfolgt somit nicht direkt. Diese Angaben werden von *Ray* und *Ganguli* bestritten; sie stellen für den Zerfall von $Ag_2N_2O_2$ folgende Formeln auf:

$$2(Ag \cdot O \cdot N)_2 = 2[Ag_2O] + 2N_2O = 2Ag_2 + O_2 + 2N_2O$$
$$(Ag \cdot N \cdot O)_2 = Ag_2 + 2NO$$
$$2NO + O = N_2O_3$$
$$2N_2O_3 + Ag = 2(NO \cdot NO_2) + Ag = AgNO_3 + 3NO$$
$$5AgNO = AgNO_3 + \left\{\begin{matrix} 2Ag_2O \\ 4Ag + 2O \end{matrix}\right\} + 2N_2$$

Ich habe die Zersetzung im Vakuum vorgenommen. Das Glasrohr stand in Verbindung mit der Quecksilberluftpumpe und dem Manometer. Die Substanz befand sich in einem kleinen Präparatenröhrchen. Bei 147° begann deutliche Gasentwicklung (braune Dämpfe), die ziemlich lebhaft verlief, während die Temperatur auf 163° stieg. Das Reaktionsprodukt bildete eine graue Masse, die beim Erhitzen im Bunsenbrenner unter Entwicklung brauner Dämpfe nochmals Zersetzung erlitt. Der Versuch wurde deshalb wiederholt. Die Temperatur wurde rasch auf etwa 196° gebracht. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurden die im Rohr befindlichen braunen Dämpfe abgepumpt und höher erhitzt. Bei 295° trat nochmals Gasentwicklung ein. Das Glasrohr war wieder mit braunen Dämpfen erfüllt, die abgepumpt wurden. In dem abgeschiedenen blaugrauen Silber konnten unterm Mikroskop keine fremden Beimengungen erkannt werden. Bezeichnung: Ag_2/N_2O_2.

7. Zersetzung von Silbernitrit.

Silbernitrit wurde durch Fällen einer ziemlich konzentrierten Silbernitratlösung mit einer konzentrierten Lösung von reinem Natriumnitrit dargestellt. Der Niederschlag wurde mit kaltem

Wasser ausgewaschen und abgesaugt. Hierauf wurde er im Vakuum auf dem Wasserbad getrocknet. Dabei schien geringe Zersetzung einzutreten, denn in dem Rundkölbchen waren braune Dämpfe zu erkennen. Das trockene Produkt bildete ein gelbliches Pulver.

Nach einer älteren Angabe von *Lang* ist Silbernitrit bei 100°, wenn ganz trocken, beständig; bei 140—150° beginnt die Zersetzung. Nach *Divers* soll es unter Luftabschluss (beim Erhitzen im bedeckten Tiegel) zerfallen nach:

$$2\,AgNO_2 = Ag + AgNO_3 + NO$$

beim Erhitzen im offenen Tiegel nach:

$$3\,AgNO_2 = 2\,Ag + AgNO_3 + N_2O_3$$

beim Erhitzen in feuchter Luft oder in Wasserdampf zerfällt es nach der Gleichung:

$$2\,AgNO_2 = Ag_2 + 2\,NO_2$$

Ray und *Ganguli* [1]) unterscheiden zwei Formen von Silbernitrit: α-$AgNO_2$ und β-$AgNO_2$.

α-Silbernitrit wird durch doppelte Umsetzung von Silbernitrit und Natriumnitrit, Auswaschen des Niederschlags mit kaltem Wasser und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure, erhalten. Bei 220—250° zersetzt sich das Salz, indem es schmilzt, nach der Gleichung:

$$2\,AgNO_2 = 2\,Ag + N_2O_4$$

Das entstehende Silber bewirkt dann teilweise die Nebenreaktion:

$$Ag + N_2O_4 = AgNO_3 + NO$$

β-Silbernitrit bildet Nadeln, die beim Umkrystallisieren des α-Nitrits aus siedendem Wasser aus den Mutterlaugen bei längerm Stehen auskrystallisieren. Dieses Produkt verhält sich anders als das ursprüngliche Salz. Beim Erhitzen auf 220—250° schmilzt es nicht und entwickelt nur sehr wenig rote Dämpfe von N_2O_4, dagegen etwas Sauerstoff. Der Rückstand besteht aus reinem Silber. Die Zersetzung muss also nach der Gleichung:

$$AgO \cdot NO = Ag + O + NO$$

stattgefunden haben. Nach *Divers* [2]) sind beide Formen identisch. Die α-Form bildet durch schnelle Krystallisation ein Pulver, die β-Form durch langsame Ausscheidung lange Nadeln. Die Ver-

[1]) C. B. **1906**. I, 327.
[2]) C. B. **1906**. I, 328.

schiedenheit im Verhalten beruht also auf verschieden feiner Verteilung der Präparate. Im ersteren Falle bleiben die Gase bei der Zersetzung länger mit dem erhitzten Silber in Berührung, und dadurch entstehen NO und $AgNO_3$. Beide Proben schmelzen nicht, sondern zersetzen sich bei 160°, während das im ersteren Falle gebildete Silbernitrat schmilzt. Die Zersetzung erfolgt stets nach:

$$AgNO_2 \longrightarrow Ag + O + NO$$

a) *Zersetzung im Vakuum.* Ich bediente mich der wiederholt beschriebenen Apparatur: Reaktionsgefäss, verbunden mit der Quecksilberpumpe und dem Manometer. Vor Beginn des Versuchs wurde evakuiert. Zwischen 100 und 120° war eine ganz geringe Drucksteigerung zu bemerken. Vielleicht hielt das Präparat hartnäckig Wasser zurück, das unter diesen Bedingungen abgegeben wurde. Bei 140—150° wurde die Zersetzung deutlich. Die Substanz sinterte zusammen; ihre Farbe ging von gelb in grau über; die Masse schmolz, und es wurden rotbraune Dämpfe entwickelt. Als die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde die Temperatur auf 200° erhöht. Die Schmelze geriet ins Sieden, ohne dass sich der Stand des Manometers änderte. Auf der Wand des Glasrohres hatte sich ein dünner Silberspiegel gebildet.

b) *Zersetzung im Kohlensäurestrom.* Das Nitrit befand sich in einem Präparatenröhrchen, das in einem weitern Rohr im Luftbad erhitzt wurde. Das weite Rohr war mit einem mit Ein- und Ableitungsrohr versehenen Korkstopfen verschlossen. Die Kohlensäure wurde einem Kippschen Apparat entnommen, mit Wasser gewaschen, mit Schwefelsäure getrocknet und über die Substanz geleitet. Sie diente dazu, die entstehenden Gase wegzuführen. Es wurde langsam angeheizt. Bei 160° traten rote Dämpfe auf. Die Temperatur stieg ganz langsam auf 200° und wurde gegen Ende des Versuchs bis 300° erhöht. Das Nitrit sinterte zusammen, ohne zu schmelzen. Die Masse schmolz erst, als die Temperatur 200° überschritten hatte, also erst, als der Schmelzpunkt des Silbernitrats erreicht war und ausserdem genügend Silbernitrat gebildet war, dass die ganze Masse flüssig werden konnte. Als die Entwicklung nitroser Dämpfe fast aufgehört hatte, wurde der Versuch abgebrochen. In der erkalteten Schmelze war das Silber als weisse, glänzende Blättchen verteilt. Es wurde mit Wasser und verdünntem Ammoniak herausgelöst, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Bezeichnung: Ag/NO_2. Während alle bisher dargestellten

Silberpräparate nicht krystallinisch waren, befanden sich unter diesem Produkt grössere, schön ausgebildete Kryställchen. Die Annahme lag nahe, dass in diesem Falle durch einen Sekundärprozess krystallisiertes Silber erhalten wurde. Wahrscheinlich wird primär, nach: $AgNO_2 \rightarrow Ag + O + NO$, in feiner Verteilung abgeschiedenes Silber in geschmolzenem Silbernitrat in Krystalle umgewandelt. Bewiesen wird diese Annahme durch die Beobachtung, dass amorphes Silberpulver anderer Herkunft — durch Reduktion von Silberoxyd mit Wasserstoff erhalten — in geschmolzenem Silbernitrat (3 Stunden auf 220°) erhitzt — in gut ausgebildete Krystalle umgewandelt wurde.

B. Umsetzungsreaktionen.

8. Reduktion von Silberoxyd durch Wasserstoff.

Die Reduktion von Silberoxyd durch Wasserstoff (und Kohlenoxyd) ist schon früher von *Kohlschütter*[1]) und weiterhin von *S. Hauser*[2]) ausführlich untersucht worden. Die Untersuchungen bezogen sich auf Bedingungen und Verlauf der Reduktion, ohne dass besonders Rücksicht auf Reinheit und Natur der schliesslich erhaltenen Produkte genommen wurde. Nur soviel ergab sich damals schon, dass nach diesen Reaktionen das Silber in einer Form erhalten werden konnte, die sich dem Grade der Zerteilung nach dem kolloiden Zustande unmittelbar anzuschliessen schien. Die Reduktion von Silberoxyd durch Wasserstoff erfolgt schon bei niederer Temperatur. Nach *Fay* und *Seeker*[3]) liegt das Temperaturminimum für die Reduzierbarkeit unterhalb 0°. Trotzdem ist es nicht ganz einfach ein einheitliches Produkt zu erhalten, wenn man hohe Temperaturen, die event. allein schon die Zersetzung im Sinne $Ag_2O \rightarrow Ag_2 + O$ herbeiführen würden, vermeiden will. Bei Zimmertemperatur verläuft die Zersetzung noch äusserst langsam, und es bleiben unzersetzte Teilchen zurück. Um ein möglichst lockeres, gleichmässig reduziertes Silberpulver

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. **14,** 49.
[2]) Strassbg. Dissertat. **1907.**
[3]) C. B. **1903** II, 484.

zu erhalten, ist es zweckmässig, die Reduktion bei etwa 70° im langsamen Wasserstoffstrom einzuleiten, gegen Ende die Temperatur zu steigern und den Gasstrom zu verstärken. Aber auch unter diesen Bedingungen gelang es nicht immer, ein gleichmässiges Produkt zu erhalten. Nahm man z. B. die Reduktion im Schiffchen vor, so blieb selbst bei sehr langer Einwirkung von Wasserstoff oberflächlich eine feine, dunkel gefärbte Schicht zurück.

Zur Darstellung grösserer Quantitäten von Silber aus Silberoxyd verfuhr ich wie folgt: Reines Silberoxyd wurde in ein Präparatenrohr gebracht und dieses in ein weiteres Rohr, das mit Gummistopfen mit Ein- und Ableitungsrohr verschlossen wurde, auf eine Unterlage von Glaswolle eingesetzt. Diese einfache Anordnung erwies sich als brauchbar; vor allem wurde vermieden, dass das bei der Reduktion gebildete Wasser, welches sich an den Wänden des weiten Rohres verdichtete, zu dem Silberpulver gelangte. Der Apparat wurde in einem geräumigen, mit Wasser gefüllten Becherglas auf 70—80° erhitzt. Vor dem Erwärmen wurde die Luft durch Wasserstoff ausgetrieben. Der Wasserstoff wurde durch das kurze Rohr, das dicht unter dem Gummistopfen endigte, eingeleitet und durch das lange Rohr, das über dem Silberoxyd endigte, abgeleitet. Er wurde aus arsenfreiem Zink entwickelt, durch in Wasser aufgeschlämmtes Silberoxyd, alkalische Permanganatlösung, konzentrierte Schwefelsäure, dann über glühenden Platinasbest geleitet und in einer U-Röhre mit Aetzkali und Chlorkalzium getrocknet. Das Einleiten wurde gewöhnlich solange fortgesetzt, bis das gebildete Wasser wieder verdampft war. Dann wurde das Silber herausgenommen und durch Sieben aufgelockert. Dunkel gefärbte Teilchen wurden möglichst vollkommen entfernt. Alsdann wurde das Silberpulver nochmals längere Zeit im siedenden Wasserbad, hierauf in kleinern Portionen im Schiffchen bei 120° im lebhaften Wasserstoffstrom erhitzt. Es wurde meistens noch etwas Wasser gebildet, und das Silber wurde heller. Bezeichnung: Ag,H_2.

Die in grösseren Mengen hergestellten Silberpulver wurden durch einen Siebsatz gesiebt, wodurch drei Fraktionen von verschiedener Korngrösse erhalten wurden. Sie werden im Folgenden mit grob (gr.), mittel (m.), fein (f.) bezeichnet. Die Korngrösse wurde mit dem Mikroskop bei 220-facher linearer Vergrösserung

bestimmt. Die Körner wurden in zwei zueinander senkenden Richtungen gemessen, wobei folgende Werte in μ erhalten wurden:

grob	mittel		fein	
368,5—301,5	147,4—107,2	201 —134	70,35—67	6,7 — 6,7
368,5—335	147,4—113,9	168,8—134	60,3 —40,2	6,7 — 3,35
335 —321,6	187,6—167,5	107,2—100,5	53,6 —20,1	40,2 —33,5
301,5—301,5	180,9—120,6	174,2—120,6	20,1 —13,4	13,4 — 6,7
348,4—314,9	134 —134	160,8—107,2	13,4 —10,05	20,1 —13,4
368,5—348,4			20,1 —13,4	23,45—16,75
			63,65—63,65	10,05— 6,7
			60,3 —46,9	

9. Reduktion von Silberoxyd durch Kohlenoxyd.

Die Reduktion von Silberoxyd durch Kohlenoxyd verläuft bedeutend leichter als durch Wasserstoff. Voraussetzung für den raschen Eintritt und Verlauf der Reaktion ist die Gegenwart einer Spur Feuchtigkeit. Dies tritt in folgenden Versuchen hervor. Silberoxyd wurde im Kugelrohr mit Kohlenoxyd behandelt. Das Gas wurde mit Kalilauge gewaschen und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Bei Zimmertemperatur trat keine Reaktion ein; sie begann erst bei Wasserbadtemperatur, verlief aber immer noch langsam und wurde erst rascher, wenn die Schwefelsäurewaschflasche weggelassen wurde.

Nach einer neuen Beschickung des Rohres mit Silberoxyd wurde das Kohlenoxyd nur mit Kalilauge gewaschen. Die Reaktion setzte sofort unter starker Erwärmung ein.

Zur Herstellung grösserer Mengen von Silber nach dieser Reaktion wurde Silberoxyd in einem grossen Tonschiffchen in ein Glasrohr eingeführt, aus dem die Luft durch Kohlenoxyd verdrängt war und durch das während des Einbringens ein langsamer Strom des Gases hindurch geleitet wurde. Das Kohlenoxyd wurde durch Zutropfenlassen von Ameisensäure zu angewärmter, konzentrierter Schwefelsäure entwickelt und mit mässig verdünnter Kalilauge gewaschen. Die Reduktion setzte sofort unter Erwärmung ein. Das Glasrohr wurde so heiss, dass es kaum angefasst werden

konnte. Nach dem Abkühlen wurde das Silber herausgenommen, gesiebt und bis zum Gebrauch im Exsikkator über Aetzkali aufbewahrt. Bezeichnung: Ag,CO.

Die Reduktion durch Kohlenoxyd weist gegenüber der Reduktion durch Wasserstoff Unterschiede auf. Die Reduktion durch Kohlenoxyd verläuft schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft. Die Reaktion beginnt im Schiffchen immer dort, wo das Gas zuerst mit dem Oxyd in Berührung kommt, setzt sich rasch über die Oberfläche fort und dringt von hier in das Innere der Masse ein. Das abgeschiedene Silber war immer gleichmässig grau, ohne Beimengung dunkler Teilchen. Ganz anders verhält sich Silberoxyd gegen Wasserstoff. Die Reduktion verläuft sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie bei 60—70 ° viel langsamer und beginnt an der Gefässwand. Unterbrach man die Reduktion im Schiffchen, wenn das Silberoxyd oben kaum verändert war, so waren die Teile, die die Wand berührten, schon vollkommen reduziert. Auch in Glasgefässen und der oben beschriebenen Anordnung wurde zuerst an der Wand graues Silber abgeschieden. Nur wenn die Reduktion in sehr lebhaftem Wasserstoffstrom eingeleitet wurde, begann die Reaktion von oben her. Durch die Reaktionswärme wurde das zuerst abgeschiedene Silber stark erhitzt und sinterte. Es bildete einen festen Klumpen, der nach unten hin locker wurde, aber doch als Ganzes aus dem Röhrchen herausfiel. Oben hatte er sich gleichmässig von der Gefässwand losgelöst, war von Rissen durchsetzt und gekrönt von einem Kranz schwarzen Oxyds, das sich auch nach langer Einwirkung von Wasserstoff nicht verändert hatte. Immer — man konnte die Versuchsanordnung modifizieren, wie man wollte — blieb bei der Reduktion mit Wasserstoff unzersetztes Oxyd zurück; das Silber war ungleichmässig gefärbt und untermischt mit braunen, oberflächlich reduzierten Teilchen. Erst beim Umschütteln des Silbers und abermaligem Erwärmen im Wasserstoff wurde ein gleichmässiges Produkt erhalten.

Fig. 4.

Bei hoher Temperatur verläuft die Reduktion mit Wasserstoff wie die mit Kohlenoxyd. Ich reduzierte Silberoxyd bei 144 ° im Schiffchen im vorgeheizten Rohr. Sofort trat lebhafte Reaktion ein, und die Reduktion war in kurzer Zeit zu Ende, brauchte aber

längere Zeit als die Reduktion von Silberoxyd mit Kohlenoxyd. Man erhielt ein gleichmässig graues, stark gesintertes Silber.

Die beobachtete Verschiedenheit der Reduktion von Silberoxyd mit Kohlenoxyd oder Wasserstoff wird wahrscheinlich hauptsächlich durch die verschiedenen Reaktionsprodukte bedingt.

$$\text{I. } Ag_2O + CO = Ag_2 + CO_2$$
$$\text{II. } Ag_2O + H_2 = Ag_2 + H_2O$$

Nach I. bildet sich ausser Silber Kohlendioxyd, ein Gas, das zudem durch den Kohlenoxydstrom weggeführt wird. Nach II. bildet sich neben Silber Wasser, das als leichtes kondensierbares Gas stärker absorbiert wird, das Silberoxyd einhüllt und dem Wasserstoff den Zutritt erschwert.

10. Reduktion von Silbersulfid. — Haarsilberbildung.

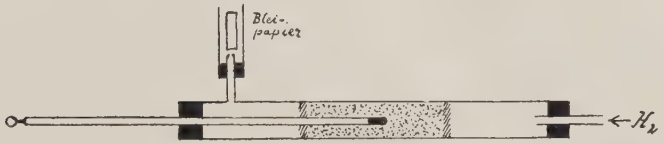
Eine besonders charakteristische Form des Silbers ist das aus Schwefelsilber erhaltene sogenannte Moos- oder Haarsilber, das wegen seines natürlichen Vorkommens auf vielen Silbererzgängen besonderes Interesse verdient. Daher ist sowohl die natürliche wie die künstliche Bildung vielfach untersucht worden[1]). Trotz dieser Untersuchungen ist die Erscheinung nicht aufgeklärt; auch die Bedingungen, unter denen sie eintritt, sind nicht genau bekannt. Ich habe eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, die die Frage zwar nicht entscheiden, aber doch die Unterlage für eine Theorie der Bildung von Haarsilber geben können. Die charakteristischen führe ich im Folgenden an. Ich verwendete zwei Präparate von Schwefelsilber. Das eine war aus einer heissen, schwefelsauren Lösung von Silbersulfat mit Schwefelwasserstoff gefällt, mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet worden, das andere war von Kahlbaum bezogen. Letzteres gab beim Erhitzen viel Feuchtigkeit ab und war ausserdem mit einer flüchtigen Substanz verunreinigt. Nach mehrstündigem Trocknen im Vakuum bei Wasserbadtemperatur konnten keine Beimengungen mehr nachgewiesen werden.

---

[1]) Anmerkung: vgl. J. H. L. Vogt: Ueber die Bildung des gediegenen Silbers, besonders des Kongsberger Silbers, durch Sekundärprozesse aus Silberglanz und andern Silbererzen usw. (Zeitschr. für prakt. Geologie **1899**, 113), wo sich auch eine Zusammenstellung älterer Literatur findet, und Friedrich & Leroux, Metallurgie **3**, 1906; C. B. **1906** II, 667.

a) Reduktion von Silbersulfid durch Wasserstoff.

Fig. 5.



1. In einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glas wurde zwischen zwei Asbestpfropfen Schwefelsilber eingebettet und dicht zusammengeschüttelt. Durch den einen Asbestpfropfen wurde ein Thermometer in das Silbersulfid eingeführt. Von der andern Seite wurde ein langsamer Strom (etwa drei Blasen pro Sekunde) von gereinigtem und getrocknetem Wasserstoff eingeleitet. In dem seitlichen Rohrstutzen befand sich Bleipapier als Reagenz auf Schwefelwasserstoff. Die Röhre wurde in einem kleinen Verbrennungsofen erhitzt. Das Silbersulfid sinterte; es bildeten sich Sprünge und Risse; besonders an der Oberseite bildete sich ein breiter Kanal, so dass die Quecksilberkugel des Thermometers gesehen werden konnte. Bei 220° konnte das Auftreten von Schwefelwasserstoff beobachtet werden. Nach $^1/_2$-stündiger Reduktion bei 273° waren kleine, glänzende, silberweisse Teilchen zu erkennen, an denen sich nach 15 Minuten Härchen angesetzt hatten, nach weitern 30 Minuten hatten sich die Härchen nicht vergrössert. Die Reduktion ging langsam weiter, ohne dass nach $1^1/_4$ Stunden eine sichtbare Aenderung eingetreten war. Verstärkung des Wasserstoffstromes beschleunigte die Haarbildung im Laufe einer Stunde nicht. Der Versuch war über Nacht unterbrochen. Beim Wiederanheizen konnte schon bei 200—210° Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Die Temperatur wurde auf 335° erhöht. Die Zahl der Härchen vermehrte sich bedeutend. Bald hörte jedoch das Wachsen auf, während die Reduktion noch eine Stunde fortgesetzt wurde. Nach Unterbrechung des Versuchs zeigte sich, dass nur an der Oberseite der Röhre Haarsilber entstanden war, und zwar sassen die Haare hauptsächlich an den Rändern des oben erwähnten Kanals.

2. Silbersulfid wurde im unglasierten Tonschiffchen in raschem Wasserstoffstrom bei 360° erhitzt. Das Schiffchen war bis zum Rand gefüllt; das Sulfid bildete eine etwa $^1/_2$ cm dicke Schicht. Die Reduktion verlief rasch unter schöner Haarbildung.

Die ersten Härchen entstanden am Boden des Schiffchens, wuchsen durch das darüberliegende Schwefelsilber hindurch und hoben es über das Schiffchen heraus. Das moosartige Gebilde war von Silbersulfidkörnchen durchsetzt, die bei gleicher Temperatur und gleichem Wasserstoffstrom nicht reduziert wurden. Nach Erhöhung der Temperatur auf 450 –500 ° wurden diese Körnchen reduziert; es entstanden viele neue Härchen, die das ganze Gebilde verfilzten. Das Haarsilber war bis an die Oberseite der Röhre gewachsen. Es bildete einen biegsamen Stab, der sich rauh anfühlte. Die Haare waren vollkommen silberweiss und glänzend.

Ein schönes Präparat von Haarsilber erhielt ich aus Schwefelsilber, das aus neutraler Silbernitratlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt war. Vielleicht war die Beimengung von Schwefel oder die Körnung Ursache der guten Ausbildung der Haare.

3. Silbersulfid wurde im Rohr ohne Schiffchen in dünner Schicht in raschem Wasserstoffstrom bei 450 ° reduziert. Die Silberhaare waren kürzer und etwas nach grau hin gefärbt.

4. Silbersulfid wurde im Einschmelzrohr mit Wasserstoff (300 mm Druck bei gewöhnlicher Temperatur) fünf Stunden auf 240 ° erhitzt. Mit unbewaffnetem Auge war keine Veränderung des Schwefelsilbers zu erkennen. Beim Oeffnen der Röhre konnte Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden.

5. In ein mit Silbersulfid beschicktes Einschmelzrohr wurde Wasserstoff von Atmosphärendruck eingefüllt und abgeschmolzen. Nach sechsstündigem Erhitzen auf 378 ° war ein Teil des Sulfids zu Haarsilber reduziert.

6. Silbersulfid wurde im Kohlensäurestrom im Schiffchen auf 220—230 ° angeheizt; dann wurde Wasserstoff eingeleitet, der nach dem Verlassen der Röhre Bleilösung passierte. Bei 255 ° waren Silberpünktchen sichtbar, während noch kein Schwefelwasserstoff zu bemerken war. Bei 320 ° erfolgte deutliche Reduktion. Bei 360 ° entstanden im raschen Gasstrom gut ausgebildete Haare. Sie waren aus dem Sulfidkörnchen herausgewachsen. Unter dem Mikroskop erwiesen sie sich als Strähne von Haaren.

7. Silbersulfid wurde im Kohlensäurestrom auf über 550 ° angeheizt. Dann wurde ein lebhafter Wasserstoffstrom darüber geleitet. Mit blossem Auge waren keine gut ausgebildete Haare zu erkennen; einige wenige lange Haare waren in der Richtung

des Stromes gewachsen. Unterm Mikroskop erschienen sie als mannigfach verschlungene Haare.

8. Silbersulfid wurde in strömendem Wasserstoff angeheizt, als die Reduktion begonnen hatte, wurde der Gasstrom abgestellt, so dass die Reaktion in ruhendem Gas verlief. Die Temperatur betrug 400—410°. Es bildeten sich schöne Haare, die unter dem Mikroskop nicht viel anders aussahen, als bei der Reduktion in strömendem Gas.

9. Krystallisiertes Silbersulfid gab bei der Reduktion mit Wasserstoff kein Haarsilber. Die Reduktion musste bei höherer Temperatur vorgenommen werden, als bei Anwendung pulverigen, amorphen Schwefelsilbers. Die Kryställchen behielten jedoch nicht die scharf begrenzten Formen, sondern teilten sich in mehrere, an Silberspäne erinnernde, zusammengewachsene, hackige Körner; nur in einem Falle wurde auch aus krystallisiertem Ag_2S feines Haarsilber erhalten.

b) Reduktion von Schwefelsilber durch Abrösten.

10. Die Abröstung von Schwefelsilber im Sauerstoff- oder Luftstrom wurde in der gleichen Röhre vorgenommen wie die Reduktion im Wasserstoffstrom (Fig. 5). Der Sauerstoff wurde der Bombe entnommen. Bei 280° trat ganz geringe, bei 350° stärkere Reduktion ein, die aber nach einer Stunde etwa wieder aufhörte. Es bildeten sich einige kleine Härchen, die an den Rändern des Kanals sassen, der das Schwefelsilber durchzog. Im feuchten Luftstrom schienen die Härchen zu wachsen. Ueber dieses mit Sauerstoff und Luft behandelte Schwefelsilber wurde bei 350° Wasserstoff geleitet. Längere Zeit trat keine Schwefelwasserstoffbildung ein. Später trat ziemlich starke Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf, die aber wieder aufhörte, ohne dass das Schwefelsilber sich sichtbar verändert hatte. Die Temperatur wurde auf 390° erhöht und der Wasserstoffstrom verstärkt. Die Reduktion setzte wieder ein ohne Haarsilberbildung.

11. Silbersulfid wurde im Sauerstoffstrom im Rohr ohne Schiffchen auf 280—310° erhitzt. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden war kaum sichtbare Veränderung eingetreten, auf jeden Fall keine Haarbildung. Bei gleicher Versuchsanordnung, jedoch bei Temperaturen von 400—420°, bildete sich eine Anzahl Haare; ein Teil des Schwefelsilbers röstete ab unter Hinterlassung ähnlicher hackiger

Körner, wie sie bei Versuch 9 aus krystallisiertem Schwefelsilber erhalten wurden. Die Haare sassen auf der Oberfläche des Schwefelsilbers.

12. Schwefelsilber wurde im Schiffchen im Sauerstoffstrom erhitzt; bis 250° erfolgte keine Abröstung; sie begann bei 280 bis 290° und wurde bei 340° lebhafter. 400° war die richtige Rösttemperatur. Bei 410—460° konnte weder im langsamen noch im schnellen Sauerstoffstrom deutliche Haarbildung beobachtet werden. Mit blossem Auge sah man nur kleine Haare; unterm Mikroskop teils körnige Partien, teils Haare. Diese waren auf ein Körnchen Schwefelsilber aufgewachsen (Fig. 6. *a.*)

Fig. 6.

13. Schwefelsilber wurde im lebhaften Sauerstoffstrom auf 410° erhitzt; es bekam tuberkelartige Flecken, die wahrscheinlich aus Härchen bestanden (Fig. 6. *b.*). Teils waren Auftreibungen entstanden (Fig. 6. *c.*). Die Haare, die aus dem körnigen Silber hervortraten, sind oben gelb angelaufen.

14. Schwefelsilber wurde im geschlossenen Rohr erhitzt, es war keine ausgesprochene Haarsilberbildung zu erkennen.

15. Eine kleine Menge Silbersulfidpulver wurde unter Luftabschluss zu einem Regulus geschmolzen. Nach dem Erkalten wurde er an der Luft vorsichtig erhitzt; er röstete an einzelnen Stellen ab; doch wurden keine Haare gebildet. Bei höherer Temperatur trat vollständige Oxydation ein unter Bildung kraterartiger Wülste.

16. Schwefelsilber wurde im Tiegel an der Luft erhitzt; es trat deutliche Abröstung von oben her ein. Beim Erhitzen mit kleiner Flamme entstanden schöne haarförmige Gebilde an den von der Flamme entferntesten Stellen. Die untern Partien des Sulfids erschienen unter dem Mikroskop zusammengesintert. Da Silberhaare nicht sintern (s.u.), muss das Silber aus gesintertem Schwefelsilber entstanden sein. — Schwefelsilber wurde im Rosetiegel sogleich stark erhitzt. Weder mit blossem Auge noch unter dem Mikroskop konnten Silberhaare erkannt werden. Das Silber war als hackige Körner abgeschieden worden.

17. Auf dem Boden eines Rosetiegels war eine Schicht Silbersulfid ausgebreitet, in das ein Thermometer eintauchte. Es wurde mit kleiner, nicht leuchtender Bunsenflamme erhitzt. Das Sulfid sinterte. Es entstanden einige etwa $^3/_4$ cm lange, sich nach oben verjüngende Haare, die auf dem Rand des durch das Thermometer gebildeten Kraters sassen. Trotz längern Erhitzens entstanden keine neuen Haare. Beim Erhöhen der Temperatur röstete das Schwefelsilber rasch ab unter Hinterlassung kurzer, dicker, verbogener Strünke metallischen Silbers. Bei einem andern Versuch hatten sich ausser um die Thermometerkugel herum auch einige Haare an der Tiegelwand gebildet. Bei diesen Versuchen bildete sich nur eine geringe Anzahl langer Haare. Jedes war auf einem Sulfidkörnchen aufgewachsen, wie ein aus einer Erbse herausgewachsener Keim. Unter dem Mikroskop erschienen sie gerippt, wie ein Bündel zusammengewachsener Haare. Bei der Reduktion im Tiegel bildeten sich in 10—20 Minuten einige lange Haare, während bei $1^1/_2$-stündigem Erhitzen im Rohr im Sauerstoffstrom kein oder nur äusserst wenig Haarsilber entstand.

18. Schwefelsilber befand sich unten in einem einseitig geschlossenen, 25 cm langen Rohr und wurde in einem mit Sand gefüllten Tiegel auf 400 ° erhitzt; es wurden mehrere schöne Haare gebildet. Die Haare waren ziemlich lang und dick, länger als beim Abrösten im Tiegel und dicker. Das gleiche Rohr war in einem andern Fall mit einem übergestülpten Reagenzglas lose verschlossen und ganz in einen senkrechten Ofen eingesenkt. Trotz langen Erhitzens auf 400 ° wurde kein Haarsilber gebildet.

19. Acht Tiegel, auf deren Boden etwas Schwefelsilber ausgebreitet war, wurden auf einer Eisenplatte auf einem Gasofen auf 290—300 ° erhitzt.

Nr. 1. Ag_2S allein; nach mehrstündigem Erhitzen nur vier kurze Härchen; gegenüber dem Erhitzen über freier Flamme nur geringe Reduktion.

Nr. 2. Ag_2S, Glasstab eintauchend; einige Härchen an den Rändern der Eintauchstelle.

Nr. 3. Ag_2S und Aluminiumdraht; Reduktion zuerst an der Eintauchstelle; Härchen am Draht angewachsen.

Nr. 4. Ag_2S und Kupferdraht
Nr. 5. Ag_2S und Silberlamelle } wie bei 3.
Nr. 6. Ag_2S und Platindraht

Nr. 7. Ag_2S und Siberpulver, viele Silberhaare.
Nr. 8. Ag_2S allein, im unglasierten Rosetiegel: ein Härchen. Ueber freier Flamme auf gleiche Temperatur erhitzt, entstanden mehrere lange Haare.

c) Versuche mit Schwefelsilber im Vakuum.

1. Schwefelsilber wurde in ein Rohr aus Hartglas gebracht, das mit der Quecksilberpumpe in Verbindung stand. Nach dem Evakuieren wurde das Rohr schwach angewärmt, um die Feuchtigkeit möglichst vollkommen zu vertreiben. Dann wurde mehrere Stunden auf 260—280 ° erhitzt. Das Schwefelsilber sinterte. In einem Falle hatte sich etwas Haarsilber gebildet

2. Silbersulfid wurde im Vakuum in einem Heizbad auf 370 ° erhitzt, 45 Minuten; es trat keine Veränderung ein. Dann wurde mit kleiner Flamme auf dunkle Rotglut direkt erhitzt, wobei geringe Gelbfärbung des Glases beobachtet wurde. Unter dem Mikroskop konnte Silberabscheidung beobachtet werden. Ansätze zu Haarbildung.

3. Ein Rohr war mit etwas Schwefelsilber beschickt; auf diesem lag ein Tonplättchen und darauf etwas Silberpulver. Es wurde vier Stunden im Vakuum auf 360 ° erhitzt. Das stark gesinterte Silberpulver war schwarz angelaufen (Bildung von Schwefelsilber). Haarsilber war nicht entstanden.

4. Krystallisiertes Schwefelsilber; aus den Elementen dargestellt, wurde im Vakuum mit einem dicht darüber befindlichen Kupferblechstreifen auf 400—450 ° erhitzt. Das Kupferblech schwärzte sich am untern Ende. Auf dem Glas schlug sich ein schwarzer Beschlag ringförmig nieder. In dem Schwefelsilber waren einige Siberhaare zu erkennen.

5. Silbersulfid wurde wie bei 4. mit einem Kupferblech im Vakuum auf ca. 400 ° und ca. 600 ° erhitzt. Schöne Haarbildung.

6. Schwefelsilber wurde mit Silberpulver vermischt und im Vakuum auf ca. 600 ° erhitzt. Die Masse war mit vielen Silberhaaren durchsetzt.

7. Im untern Teil eines einseitig geschlossenen Rohres befand sich etwas Schwefelsilber. Etwa 15 cm vom untern Ende entfernt war das Rohr verengt. Ueber der Verjüngung befand sich eine kleine Rolle Kupferblech. Nach dem Evakuieren mit der Quecksilberpumpe wurde das Rohr über dem Kupferblech abgeschmolzen. Das Rohr wurde ganz in einen senkrechten Ofen hineingestellt und auf 600° erhitzt. Das untere Ende des Kupferblechs schwärzte sich; ringsherum schlug sich ein schwarzer Ring nieder. Im Silbersulfid waren einige Silberhaare entstanden.

Fig. 7.

d) Bildung von Schwefelsilber aus den Elementen.

Zwei Schiffchen, von denen das eine etwas Schwefelblumen, das andere Silberpulver enthielt, wurden in einem Glasrohr im Glühofen erhitzt. Die Luft wurde vor dem Erhitzen durch Kohlendioxyd vertrieben. Während des Versuchs wurde Kohlendioxyd durch das Rohr geleitet, so dass das Gas den Schwefeldampf über das Silber führte. Bei starkem Erhitzen ging das Silber unter Erglühen in krystallisiertes Schwefelsilber über; ein wenig war geschmolzen. Bei niederer Temperatur lief das Silber zuerst gleichmässig grau an. Dann bildeten sich schwarze, stark glänzende Nadeln und spiessförmige, dünne Blättchen, die nach kurzer Zeit wieder verschwanden und gut ausgebildete, reguläre Krystalle bildeten. An einigen Sulfidkörnchen, die etwas abseits der hoch erhitzten Zone des Schiffchens lagen, blieben die eigentümlichen Spiesse und Nadeln erhalten, während sich schon Krystalle gebildet hatten. Unterm Mikroskop konnte man folgende Gebilde beobachten.

Fig. 8.

Das krystallisierte Silbersulfid wurde noch längere Zeit im Kohlensäurestrom zur Entfernung überschüssigen Schwefels erhitzt. Dabei trat geringe Reduktion ein. Unter dem Mikroskop waren zwischen den Krystallen einige kurze Silberhaare zu erkennen. Die gleiche Erscheinung trat auch mit amorphem Sulfid ein, als

es bei 400° im Kohlendioxydstrom erhitzt wurde. Es bildeten sich einige feinste lange Härchen. Die Reduktion konnte von den geringen Mengen Luft oder Feuchtigkeit, die der Kohlensäure beigemengt waren, bewirkt worden sein. Sie wurde jedoch auch beobachtet, als die Kohlensäure über eine glühende Kupferspirale geleitet und gut getrocknet wurde. Somit war sie lediglich eine Wirkung der hohen Temperatur.

Amorphes Schwefelsilber (von *Kahlbaum*) wurde im Schwefeldampf und Kohlendioxydstrom erhitzt; es verwandelte sich in Krystalle, ohne dass die spiessförmigen Blättchen oder Nadeln als Zwischenstufe beobachtet wurden.

C. Abscheidung von Silber auf nassem Weg.

11. Reduktion von Chlorsilber.

a) Molekulares Silber nach Wislicenus.[1])

Frisch gefälltes und ausgewaschenes Chlorsilber wurde in einem Rundkölbchen mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure überschichtet; hierauf wurden einige Granalien reines Zink zugesetzt. Die Reduktion begann sofort unter Abscheidung eines schwarz-grauen, später heller werdenden Produktes. Nach beendeter Reaktion wurde das Silber von dem Zink abgeschlämmt und in einem grossen Becherglas mit viel Wasser übergossen. Beim Umrühren verteilte sich ein Teil des Silbers in feinster Form und setzte sich nur sehr langsam wieder ab. Zur Entfernung beigemengter Zinkflitterchen wurde verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Schon bei den ersten Tropfen trat eine auffällige Erscheinung ein. Das suspendierte Silber setzte sich rasch ab und ballte sich zu flockigen Klumpen zusammen; es liess sich durch Rühren nicht mehr suspendieren. Nach längerem Stehen und öfterem Erneuern der Schwefelsäure wurde das Silber durch Dekantieren ausgewaschen, bis kein Zink und keine Schwefelsäure im Waschwasser nachgewiesen werden konnte. Ein Teil des Silbers wurde auf einer Filterplatte abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen, auf

[1]) Ann. **149**, 220 (1869).

Filtrierpapier an der Luft, dann bei 100° im Trockenschrank getrocknet. Das erhaltene Produkt bildete ein grobkörniges Pulver, das beim Sieben keine feinste und nur wenig mittlere Fraktion gab. Bezeichnung: MB. Ein Teil des Silbers wurde mit konzentriertem Ammoniak digeriert[1]). Nach einiger Zeit zerfiel das zusammengeballte Silber durch leichtes Drücken mit dem Glasstab wieder in feines Pulver, das sich sehr leicht in Wasser suspendieren liess. Es wurde mit Wasser vollkommen ausgewaschen. Eine Portion wurde im Vakuum auf dem Wasserbad getrocknet. Bezeichnung: Ag,Zn. Die andere Portion wurde mit Alkohol und Aether gewaschen und auf Filtrierpapier getrocknet. Bezeichnung: MA. Ag,Zn und MA sind etwas heller grau als MB, auch weniger grobkörnig. Sie gaben bedeutend mehr mittlere und etwas feinste Fraktion.

b. Die eigentümliche formändernde Wirkung von Säure auf nasses molekulares Silber war so auffallend, dass ich sie einer genauern Untersuchung unterwarf. Es kam mir hauptsächlich darauf an, festzustellen, ob die „Umwandlung" Volumänderung bewirke.

Chlorsilber wurde, wie oben, mit Zink reduziert. Das abgeschiedene Silber bildete einen zusammenhängenden Kuchen, der mit dem Glasstabe zerdrückt wurde. Das Pulver wurde vom Zink abgeschlämmt, mit Wasser ausgewaschen und mit Schwefelsäure übergossen. Dabei trat die „Flockung" ein. Nach längerem Stehen wurde ausgewaschen. Ein Teil des Silbers wurde mit $\frac{1}{5}$ n Natronlauge geschüttelt; es wurde heller, zerteilte sich sehr fein in der Flüssigkeit und setzte sich sehr langsam ab. Das Silber wurde durch Dekantieren ausgewaschen, wobei ein Teil des suspendierten feinen Schlamms abgegossen wurde. In dem Masse wie das Alkali enfernt wurde, begann eine ganz geringe Ausflockung. Das feine Silber ballte sich etwas zusammen oder bildete dünne Häute. Ganz deutlich wurde die Erscheinung durch zwei Tropfen $\frac{1}{20}$ n Säure hervorgerufen. Noch auffallender wurde die Erscheinung, wenn man das nasse Silber auf ein Filter brachte, das Wasser abtropfen liess und auf das feuchte Silber einen Tropfen Säure brachte.

[1]) Dabei wurde es hellgrau.

Auch die auf trockenem Wege erhaltenen Silberpulver waren nach dem Suspendieren in Wasser „säureempfindlich", jedoch in geringerem Masse, als die auf nassem Wege hergestellten. Letztere waren nach dem Trocknen, besonders nach dem Trocknen in höherer Temperatur, unempfindlicher geworden. Das „Ausflocken" durch Säure und Wiederverteilen durch Alkali konnte wiederholt hervorgerufen werden; jedoch schien die Erscheinung nach und nach abgeschwächt zu werden.

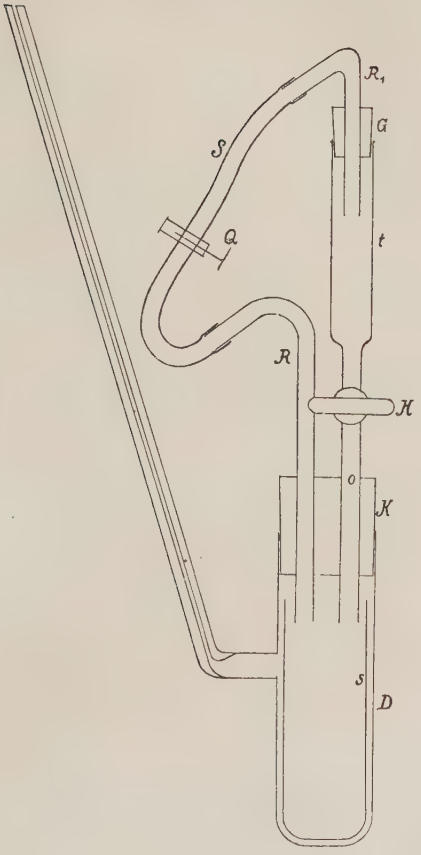
Einige Silberkörnchen (Ag,H_2) wurden auf einem Uhrglas mit einigen Tropfen Wasser bedeckt und unter dem Mikroskop beobachtet. Mit einem dünnen Glasstab wurde ein Tropfen 2 n Schwefelsäure zugefügt. Dadurch gerieten die Körnchen in Bewegung, kamen aber, sobald sich die Säure mit dem Wasser gemischt hatte, wieder zur Ruhe. Nach kurzer Zeit blähten sich die Körnchen auf, und nach einigen Augenblicken wurde eruptionsartig etwas Gas in kleinen Bläschen in Freiheit gesetzt. Da diese Erscheinung nur einmal mit den gleichen Silberkörnchen, selbst bei wiederholtem Zusatz von Säure, beobachtet wurde, so ist anzunehmen, dass unter dem Einfluss der Säure eine Umlagerung der einzelnen Teilchen der Silberkörner erfolgte, wodurch Luft[1]), die in den Hohlräumen der Körner zurückgehalten wurde, entweichen konnte. Es wäre denkbar, dass das entwickelte Gas Wasserstoff wäre, herrührend von einer Auflösung von Silber in der Säure, jedoch konnte bei grössern Versuchen keine Auflösung von Silber durch 2 n Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung beobachtet werden.

Als Ursache der beobachteten Erscheinungen konnte eine Dichteänderung des feinverteilten Silbers durch Säuren oder Alkalien in Frage kommen. Der einfachste Weg, dies zu entscheiden, wäre gewesen, die Dichte eines durch Säuren ausgeflockten und durch Alkalilauge verteilten Silbers direkt zu bestimmen. Jedoch sind die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung der Dichte pulverförmiger Körper nicht imstande, die geringen Unterschiede der Dichte, wie sie hier vorliegen würden, festzustellen. Ich habe deshalb nach vielen Vorversuchen einen Apparat zusammengestellt, der den Vorgang während der Einwirkung der Säure sollte verfolgen lassen.

---

[1]) oder Wasserstoff.

Fig. 9.



Der Apparat beruht auf dem Prinzip des Dilatometers. Das Gefäss *s* (Fig. 9) wurde mit $\frac{n}{20}$ Oxalsäure gefüllt und in das Dilatometergefäss *D* gestellt. Dieses wurde dann bis zum Rande mit Wasser gefüllt. Das Glasrohr *R* und das Rohrstück *o* des Hahngefässes *t* — beide waren durch einen doppel durchbohrten Kork *K* hindurch geführt — der Gummischlauch *S* und das Glasrohr R_1 wurden mit Wasser gefüllt; der Quetschhahn *Q* und der Hahn *H* wurden geschlossen. Das Silberpulver wurde in das Gefäss *t* gespült und dieses mit Wasser bis zum Rande gefüllt; der Gummistopfen *G* mit R_1 wurde in *t* eingesetzt, wobei darauf zu achten war, dass sich unter *G* keine Luftblase bildete. Dann wurde das ganze System mit dem Kork *K* auf *D* aufgesetzt, der

Quetschhahn Q vom Schlauch S entfernt und G fester eingedrückt; überschüssiges Wasser spritzte aus der Kapillare aus. Durch leichten Druck auf S wurde nochmals etwas Wasser aus der Kapillare herausgedrängt, so dass der Meniskus in den mit Milimeterskala versehenen Teil der Kapillare zu stehen kam. Der Apparat wurde auf einen Kork gestellt und an t durch eine Klammer gehalten. Nach viertelstündigem Stehen hatte sich Gleichgewicht im Apparat eingestellt, der Stand des Meniskus änderte sich nicht mehr. Beim Oeffnen des Hahnes H fiel das Silber durch die weite Bohrung des Kükens in die Säure hinab. Während des Herunterfallens wurde der Meniskus mit der Lupe beobachtet. Vor der Ausführung der Versuche war der Apparat mit Wasserfüllung geprüft worden. Da er sich empfindlich gegen Erschütterung erwies, musste der Hahn sehr vorsichtig gedreht werden; auch durfte der Gummischlauch nicht berührt und kein Druck auf die Stopfen K und H ausgeübt werden. Trotz aller Vorsicht blieb der Meniskus während des Herabfallens des Silbers nicht in der Nullstellung, sondern sank etwas, wenn auch nie so stark wie bei den folgenden Versuchen. Es gelang nicht, diesen Fehler zu vermeiden, da seine Ursache nicht mit Sicherheit erkannt werden konnte. Aus diesem Grunde führe ich die Versuche mit allem Vorbehalt an.

1. Silberpulver, feinste Fraktion, aus Silberoxyd mit Wasserstoff reduziert, wurde mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, ausgewaschen und in t hineingespült. Der Apparat wurde, wie beschrieben, zusammengesetzt. Nachdem sich der Druck überall ausgeglichen hatte, wurde der Hahn H geöffnet. Das Silber fiel in die in s befindliche $\frac{n}{20}$ Oxalsäure, wobei der Meniskus sank. Nachdem alles Silber heruntergefallen war, wurde der Apparat auseinander genommen und die Oxalsäure mit Salzsäure auf Silber geprüft. Es konnte kein Silber nachgewiesen werden.

2. Dieselbe Probe des Silberpulvers wurde mit Wasser gewaschen, mit Alkali behandelt und der Versuch wiederholt. Nach dem Oeffnen des Hahnes sank der Meniskus langsam. Als fast alles Silber durch den Hahn hindurchgefallen war, bildete sich ein Strudel, wobei der Meniskus einen raschen Ausschlag nach oben machte, hierauf aber wieder weiter sank.

Stand des Meniskus bei Beginn des Versuchs: 4.2
Stand des Meniskus am Ende des Versuchs: 5.9 } 1.7 mm

3. Neue Portion Silberpulver, mit NaOH geschüttelt, mit Wasser gewaschen. Versuch wie 1. Das Pulver zeigte die Erscheinung ausserordentlich deutlich. In der Oxalsäure war mit Salzsäure etwas Silber nachweisbar.

4. Das ausgeflockte Silber von Versuch 3 wurde mit Alkali wieder verteilt und der Versuch wiederholt. $\frac{n}{20}$ Oxalsäure.

Stand bei Beginn: 13.4
Stand am Ende: 13.61 } 0.21

Beim Versetzen der Oxalsäure mit Salzsäure trat geringe Opaleszens auf.

5. Mit dem gleichen Pulver wurde der Versuch noch zwei Mal wiederholt.

Die bei diesen Versuchen beobachtete Kontraktion würde auf eine Volumenverminderung des Silberpulvers unter der Einwirkung der Säure schliessen lassen. Die Erscheinung könnte jedoch ebenso gut durch eine chemische Reaktion bedingt sein (Auflösung eines kleinen Teiles des feinen Pulvers in der Säure).

b) Reduktion von Chlorsilber nach Stas.

Chlorsilber wurde auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale mit Kalilauge und Milchzuckerlösung behandelt. Die Flüssigkeit wurde dunkelbraun und undurchsichtig. Beim Umrühren wurde sie ziemlich plötzlich gelbbraun und klar, und das Silber setzte sich auf dem Boden ab. Es wurde erst durch Dekantieren ausgewaschen; dann wurde es abgesaugt, mit heissem Wasser, Alkohol und Aether nachgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Es war ein gleichmässig grau gefärbtes Pulver, das nur wenig feinste und mittlere Fraktion gab. Bezeichnung: Ag,St und D.

c) Reduktion von Chlorsilber nach Vanino.[1])

Chlorsilber wurde auf dem Wasserbad in einer Prozellanschale mit Natronlauge und Formaldehyd reduziert und mit heissem Wasser dekantierend ausgewaschen. (Nach viermaligem Aufgiessen

[1]) Ber. **31**, 1765.

des Waschwassers entstand eine feine Suspension, die sich beim Stehen auf dem Wasserbad vermehrte.) Das Silber wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Es gab wenig feinste und mittlere Fraktion. Bezeichnung: Ag,V.

12. Reduktion von Silbernitrat durch Schwefeldioxyd.

In eine Silbernitratlösung wurde aus der Bombe Schwefeldioxyd eingeleitet. Das ausgeschiedene Silber wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Bezeichnung: Ag,SO_2.

II. Charakterisierung der verschiedenen Formen des Silbers.

1. Beschreibung nach dem äussern Aussehen.

Die verschiedenen Silberpräparate, deren Darstellung im Vorhergehenden beschrieben wurde, sind deutlich verschieden in Form, Farbe, Glanz, Härte, Korngrösse. In der folgenden Tabelle sind gleichartige Präparate zu Gruppen zusammengestellt.

Metallglanz		Nicht glänzend				
Silberweiss		weiss	hellgrau		hellgrau	dunkelgrau
Haarsilber	Krystalle	amorph				
		grobkörnig	körnig	wollig	feinkörnig	grobkörnig
Ag_2/S	Ag/NO_2	Ag_2/O	Ag_2/C_2O_4	Ag_2/C_2O_4	Ag,H_2	Ag_2/N_2O_2
	AgS,O_2 [1]	Ag_2/CO_3		$Ag/Slfd$ [2]	Ag,CO	MA
		Ag_2/CO_3 350			Ag,Zn	MB
					Ag,St	
					Ag,V	

Alle untersuchten Silberpulver, sowohl die auf trockenem Weg erhaltenen, als die auf nassem Weg aus festen Silberverbindungen gewonnenen, sind amorph. Die Bildung von Krystallen bei der Zersetzung von Silbernitrit beruht auf einem Sekundär-

[1] hellgrau.
[2] Aus Sulfamidsilber durch Erhitzen abgeschieden.

prozess. Das aus Silbernitratlösung abgeschiedene Silber Ag,SO_2 ist krystallisiert. Die amorphen Silberpulver haben keinen Glanz; für das blosse Auge erscheinen sie matt; unterm Mikroskop dagegen weisen sie Reflexe auf. Ag_2/O, Ag_2/CO_3 und $Ag_2/{}^{CO_3}_{350}$ sind bedeutend härter als alle andern Pulver; Ag,H_2, Ag,CO, Ag,Zn, Ag,St, Ag,V sind weich und lassen sich zwischen den Fingern zerdrücken und zerreiben; sie sind nicht mit Ag_2 O oder Ag_2/CO_3 zu verwechseln; Ag_2/C_2O_4 und Ag_2/N_2O_2 sind etwas härter. Ganz besonders zart sind $Ag_2/{}^{C_2O_4}_{ex}$ und Ag Slfd. Eigentümlich ist die verschiedene Farbe der Silberpulver; sie weicht so stark von der des kompakten Silbers ab, dass man die Präparate auf den ersten Anblick nicht als Silberpulver ansprechen würde. Dem metallischen Habitus kommen Ag_2/O und Ag_2/CO_3 am nächsten. Sehr verschieden ist die Körnung der Silberpulver. Bei ganz gleichem Ausgangsmaterial erhält man nach verschiedenen Darstellungsmethoden Pulver verschiedener Korngrösse. Silberoxyd gibt beim Zersetzen bei hoher Temperatur ein grobkörniges Produkt; bei der Reduktion durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd neben körnigem Pulver feinsten Staub. Silberoxalat gibt drei verschiedene Produkte. Bei der langsamen Zersetzung erhält man ein körniges Präparat, bei rascher Zersetzung „Silberwolle" und sehr feinen Staub. Bei der Reduktion von Chlorsilber durch Zink und Säure bei gewöhnlicher Temperatur erhält man ein grobkörniges Silber, das sich durch Alkalien und Ammoniak feiner verteilen lässt; bei der Reduktion nach *Stas* oder *Varino* erhält man etwas gröberes Silber, da die höhere Temperatur der Reaktionsflüssigkeit den Zusammentritt zu grössern Aggregaten verursacht. Ag,V, Ag,Zn, Ag,CO, Ag,H_2 sind grau; Ag,V ist am dunkelsten; Ag,Zn und Ag,CO sind fast gleich; Ag,H_2 ist das hellste von den dreien; noch heller ist $Ag_2\ C_2O_4$. Dem unbewaffneten Auge erscheinen verschiedene Pulver gleicher Fraktion verschieden gekörnt; Ag,V erscheint am gröbsten, dann folgen Ag,Zn, Ag,CO, Ag,H_2. Selbstverständlich sind diese Unterschiede nur deutlich, wenn man grössere Mengen der Pulver vergleicht; sie verschwinden beim Vergleich einzelner Körnchen.

2. Mikroskopische Untersuchung. [1])

Zur schärfern Unterscheidung der verschiedenen Silberpulver habe ich dieselben mikroskopisch untersucht. Die Untersuchungen wurden teils bei Tageslicht, teils im Dunkeln vorgenommen, wobei das Präparat mit Hülfe eines Vertikalilluminators beleuchtet wurde. Die photographischen Aufnahmen wurden bei künstlicher Beleuchung ausgeführt.

Die Beobachtung unter dem Mikroskop gewährte Einblick in den feinern Bau der einzelnen Körner. Die Silberpräparate bilden zwei Hauptgruppen: krystallisierte und amorphe Silberpulver. Haarsilber wird als amorph angesehen. In der Tat fehlen den Silberhaaren die charakteristischen Merkmale der Krystalle, wenn man nicht die Streifung der Haare als „Zwillingsstreifung" ansehen will. Die krystallisierten Pulver, Haarsilber und aus (geschmolzenem und gewalztem) Münzsilber hergestelltes Feilicht sind kompakt; alle andern Pulver bestehen aus grossporigen Körnern.

I. Krystallisierte Pulver.

1. Ag/NO_2. Dieses Präparat kann schon mit blossem Auge als krystallisiert erkannt werden. Bei 220-facher Vergrösserung erkennt man einige grössere gut ausgebildete Krystalle zwischen einem Haufwerk kleiner, weniger regelmässig ausgebildeter Kryställchen mit teilweise gerundeten Ecken und Kanten. Abb. I [2]) zeigt dieses Präparat bei 28-facher Vergrösserung. (Das Pulver war nicht gesiebt).

2. Ag,SO_2. Das Pulver ist hellgrau. Für das unbewaffnete Auge erscheint es nicht krystallisiert. Bei 220-facher Vergrösserung erkennt man dagegen ganz deutlich die kleinen Kryställchen; sie sind alle fast gleich gross. Abb. II gibt eine Photographie bei 56-facher Vergrösserung.

3. Abb. III und Abb. IV zeigen Silberkrystalle, die durch Erhitzen von Ag,H_2 in geschmolzenem Silbernitrat entstanden sind.

---

[1]) Herrn Dr. C. Ehlers, dem damaligen Vorlesungsassistenten, der mir sein Mikroskop und die sonstige Apparatur in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte und bei der Herstellung der Photographien behilflich war, möchte ich hiermit nochmals meinen besten Dank aussprechen.

[2]) vgl. Anhang I.

II. Amorphe Pulver.

1. Münzsilber, gefeilt. Das einzige kompakte, amorphe Pulver; es ist silberweiss und glänzend. Verbogene Blättchen und Schuppen; teils parallel gestreift (Strich der Feile); erinnert an Fasergips. Abb. V. Die Streifung ist auf der Photographie an einem Blättchen sichtbar.

2. Ag_2/O, Ag_2/CO_3 und $Ag_2/\overset{CO_3}{\underset{350}{}}$ sind nicht zu unterscheiden. $Ag_2/\overset{CO_3}{\underset{350}{}}$ is ganz schwach hellgrau gefärbt. Die ausserordentlich porösen Körner bestehen aus unzähligen kleinen, gerundeten, silberglänzenden Körnchen, die an geschmolzene, zusammengewachsene Silberkügelchen erinnern. Einige der kleinen Körnchen sehen aus wie Kryställchen mit gerundeten Kanten und Ecken; es fehlt aber jede scharfe Begrenzung. Abb. VI. Ag_2/O. Abb. VII. $Ag_2/\overset{CO_3}{\underset{350}{}}$ (die Körnchen waren flach gedrückt).

3. Ag_2/N_2O_2 ist dem Ag_2/O sehr ähnlich; vollkommen abgerundete Körnchen.

4. Ag,CO, Ag,H_2, Ag,Zn, Ag,V sind einander sehr ähnlich, können jedoch unterschieden werden. Sie bilden unregelmässige, poröse, an Koks erinnernde Klümpchen, zeigen häufig eigentümliche Reflexe, als ob sie aus winzigen Kryställchen oder Nädelchen bestünden. Ag,CO ist am feinsten; Ag,H_2 und Ag,Zn sind fast gleich; Ag,V ist am gröbsten. Abb. VIII. Ag,H_2 gr.

5. Ag_2/C_2O_4 ist den unter 4. beschriebenen Pulvern ähnlich. Die nadelige Struktur ist etwas deutlicher als bei letztern; die Reflexe ebenfalls etwas deutlicher. Das durch Explosion von Silberoxalat erhaltene wollige Produkt ist von der gleichen Struktur [1]); die einzelnen Teilchen sind lediglich sehr locker geordnet. Auch der bei der Explosion erhaltene Rauch besteht aus den gleichen Aggregaten Abb. IX. $Ag_2/\overset{C_2O_4}{\underset{ex}{}}$.

6. Ag/N_3 ist ein äusserst feines Produkt. Scheinbar krystallinisch. Selbst bei 600-facher Vergrösserung können jedoch keine Krystallformen erkannt werden.

7. Die aus Blattsilber durch Erhitzen in verschiedenen Gasen dargestellten Produkte stellen keine besonderen Formen dar. Das durch Erhitzen in Sauerstoff erhaltene Pulver gleicht dem Ag_2/O;

---

[1]) Das Produkt war so leicht, dass es beim Atmen vom Objektträger weggeblasen wurde.

teils gerundete Körnchen, teils wollige Gebilde. Abb. X. Durch Erhitzen in Wasserstoff und Kohlenoxyd entstehen wollige Produkte. Abb. XI.

8. Abb. XII zeigt krystallisiertes Schwefelsilber, das durch Erhitzen von Silberpulver in Schwefeldampf erhalten wurde. Abb. XIII zeigt das aus demselben Schwefelsilber durch Reduktion im Wasserstoffstrom dargestellte Silber. Abb. XIV stellt Silberhaare dar, die aus amorphem Schwefelsilber herausgewachsen sind. Abb. XV Silberhaare. Die Streifung ist an einigen Stellen zu erkennen.

---

3. Prüfung auf Unterschiede im Energieinhalt.

a) Gleichgewicht: $Ag + Fe^{\cdots} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $Ag + Fe^{\cdots} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$ wurde folgender Versuchsweg eingeschlagen. In Glasstöpselflaschen von 100 ccm Inhalt wurden je 1 g, bezw. 0,5 g Silberpulver und 100 ccm einer Lösung, die 24,11 g $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12$ aq und 50 ccm Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,075 im Liter enthielt, eingebracht. Die Flüssigkeit wurde mit Kohlendioxyd überschichtet, der leicht eingefettete Stöpsel aufgesetzt und die Flaschen gleichzeitig im Thermostaten bei 25 ° geschüttelt. Da in einigen Flaschen feines Silberpulver suspendiert war, blieben alle Flaschen bis zur Klärung im Thermostaten. Alsdann wurden 10 ccm der Lösung herauspipettiert und mit $\frac{n}{20}$ Kaliumpermanganat titriert, d. h. das gebildete Ferroeisen bestimmt [1]). Nach der Entnahme der Reaktionsflüssigkeit wurde wieder Kohlendioxyd in die Flaschen eingeleitet; dann wurden sie gleichzeitig im Thermostaten weitergeschüttelt. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen [2]) zusammengestellt.

---

[1]) Es konnte hernach noch in der gleichen Portion das gelöste Silber mit Rhodanammonium titriert werden; die Werte stimmen gut überein.

[2]) Die eingeklammerten Zahlen sind Werte für zirka 18 °, die zufällig erhalten wurden; doch ist leider unterlassen worden, die Temperatur genau zu notieren.

I. 100 ccm Lösung enthalten: 2,411 g $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12$ aq;
5 ccm H_2SO_4 (10,9 %)
10 ccm = 0,02808 $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$
t = 25°

	Dauer des Schüttelns in Minuten	Analytisch bestimmte Konzentration			$k = \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot}} + C_{Ag^{\cdot}}}{C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}$
		$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	
1. Ag, H_2 gr	30	0,01016	0,01962	0,01742	0,0111
	90	0,01008	0,01946	0,01800	0,0109
	270	0,00991	0,01914	0,01817	0,0104
	[630	0,00932	0,01801	0,01876	0,0089]
2. Ag, Zn gr	30	0,01016	0,01962	0,01792	0,0111
	90	0,01002	0,01935	0,01806	0,0107
	270	0,00996	0,01925	0,01812	0,0106
	[630	0,00932	0,01801	0,01876	0,0089]
3. Ag, V gr	30	0,01024	0,01978	0,01784	0,0114
	90	0,01022	0,01973	0,01786	0,0113
	270	0,00985	0,01903	0,01823	0,0103
	[630	0,00899	0,01737	0,01909	0,0082]
4. Ag, H_2 m	30	0,01016	0,01962	0,01792	0,0111
	90	0,01002	0,01935	0,01806	0,0107
	270	0,01016	0,01962	0,01792	0,0111
	[630	0,00904	0,01825	0,01904	0,0091]

II. 50 ccm Lösung: 1,2055 g $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12$ aq;
2,5 ccm H_2SO_4 (10,19 %)
10 ccm = 0,2797 $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. — t = 25,5°

	Dauer des Schüttelns in Minuten	Analytisch bestimmte Konzentration			$k = \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot}} + C_{Ag^{\cdot}}}{C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}$
		$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	
Ag, CO gr	180	0,00988	0,01909	0,01809	0,0104
Ag, Zn gr	180	0,00995	0,01922	0,01802	0,0106
Ag, H_2 gr	180	0,00992	0,01917	0,01805	0,0105

III. 100 ccm Lösung: 2,411 g $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12$ aq;
5 ccm H_2SO_4 (10,19 %)
10 ccm = 0,02797 $Fe^{\cdots}$. — t = 25,5 °

	Dauer des Schüttelns in Minuten	Analytisch bestimmte Konzentration			$k = \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot}} + C_{Ag^{\cdot}}}{C_{Fe^{\cdots}}}$
		$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdots}$	
Ag, Zn gr	180	0,01002	0,01935	0,01795	0,0108
	360	0,01002	0,01935	0,01795	0,0108
Ag, H_2 gr	180	0,01048	0,02025	0,01749	0,0121
	360	0,00988	0,01909	0,01809	0,0104

IV. 100 ccm Lösung: 2,411 g $(NH_4)Fe(SO_4)_2$ 12 aq;
10 ccm H_2SO_4 (10,9 %)
10 ccm = 0,02710 $Fe^{\cdots}$. — t = 25 °

	Dauer des Schüttelns in Minuten	Analytisch bestimmte Konzentration			$k = \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot}} + C_{Ag^{\cdot}}}{C_{Fe^{\cdots}}}$
		$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdots}$	
Ag, Zn m	15	0,01051	0,02030	0,01659	0,0129
	240	0,01076	0,02079	0,01634	0,0137
Ag, Zn gr	15	0,01048	0,02024	0,01662	0,0127
	240	0,01063	0,02054	0,01647	0,0133

Der Vergleich der Resultate dieser Versuche zeigt, dass die Einwirkung von Ferriion auf metallisches Silber in schwefelsaurer Lösung zu einem gut definierten Gleichgewicht führt. Für die Konstante $k = \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot}} \times C_{Ag^{\cdot}}}{C_{Fe^{\cdots}}}$ wurde bei 25 ° der Mittelwert 0,0106 gefunden. Bei niederer Temperatur ist die Konstante kleiner (für ca. 18 ° 0,009). Zusatz von Schwefelsäure erhöht den Wert. Mit

diesen Ergebnissen stimmen die Beobachtungen von *Hopfgartner*[1]) überein. (Für die Konstante k fand er bei gewöhnlicher Temperatur 0,0035 bis 0,004). Auch *M. V. Dover*[2]) hat das Gleichgewicht: $Fe^{\cdots} + Ag \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot}$ genauer untersucht. Nach seinen Resultaten führt die Einwirkung von Ferriion auf metallisches Silber in Sulfatlösungen zu einem gut definierten Gleichgewicht. Die Konstante berechnet er bei 25,5° zu 0,01. *Pissarjewski*[3]) hat ebenfalls dasselbe Gleichgewicht untersucht und ein kompliziertes Verhalten konstatiert. Von der Ferroseite ausgehend, erhält er voneinander stark abweichende Werte für die Konstante. Von der Ferriseite ausgehend, erreicht er den Ferrowert nicht. Er erklärt diese Erscheinung durch die Annahme[4]), dass bei den verschiedenen Versuchen verschiedene Modifikationen des Silbers als Bodenkörper auftreten. Nach *Dover* führt die Einwirkung von Ferrosulfat auf Silbersulfat im allgemeinen zu keinem Gleichgewicht, sondern es findet dauernd Silberausscheidung und Ausfällung von Eisenhydroxyd statt, so dass die Reaktion erst nach vollständigem Ablauf zum Stillstand kommt.

b) Bestimmung des Potentials Ag/Ag^+

Hierzu geschah die Messung der elektromotorischen Kraft der Ketten: $Ag, \frac{n}{1/10\ n} AgNO_3$, gesättigt. KNO_3, n KCl, HgCl, Hg, nach der *Poggendorfschen* Kompensationsmethode mit dem Kapillarelektrometer von *Lippmann* als Nullinstrument. Zur Kompensation

---

[1]) Monatshefte für Chemie XXVI, 469 (1905).

[2]) Dissertation Breslau **1908.**

[3]) Zeitschr. anorg. Ch. **58,** 399.

[4]) *Anmerkung:* Für die Annahme Pissarjewskys würde die bei den Versuchen I, 1—4 auftretende Abnahme der Konstanten k und die beobachtete Umwandlung amorphen Pulvers in krystallinisches Silber sprechen: Silberpulver verschiedener Darstellung wurden in Glasstöbselflaschen mit schwefelsaurer Eisenalaunlösung zwei Tage geschüttelt. Die Flaschen blieben ungeöffnet drei Wochen stehen. Nach dieser Zeit hatte sich auf der Glaswand, in Berührung mit dem Silberpulver ein Kranz krystallinischen Silbers in eisblumenartigen Gebilden niedergeschlagen. — Ich neige zu der Ansicht, dass die beobachtete Abnahme der Gleichgewichtskonstanten, wenn nicht durch Versuchsfehler bedingt ist, so doch höchstens einem verschiedenen Verteilungsgrad entspricht, und dass jedem der untersuchten amorphen Silberpulver und dem durch die Reaktion gebildeten krystallinischen Silber dieselbe Konstante zukommt, dass sie sich also durch den Energiegehalt nicht unterscheiden.

diente ein Akkumulator, dessen E. K. vor jeder Messung mit einem Westonelement bestimmt wurde. Die silbernen Elektroden wurden nach den Angaben von *Richard* und *Lewis*[1]) hergestellt. Ein Platindraht wurde so in eine Glasröhre eingeschmolzen, dass er etwas ins Innere hineinragte. Das freie Ende wurde zu einer ebenen Spirale aufgewickelt. Glasröhre mit Platindraht wurde mittelst Gummistopsen in ein Halbelement der gebräuchlichen Form[2]) eingesetzt. Auf dem Boden des Gefässes befand sich das Silberpulver, in das der Platindraht so eingebettet wurde, dass die Spirale in etwa 1 cm hoher Schicht von Silberpulver bedeckt war. Das Glasgefäss wurde mit $\frac{n}{10}$, bezw. 1 n Silbernitratlösung beschickt und tauchte in ein Schälchen mit gesättigter Kaliumnitratlösung, die die Verbindung mit der Normalelektrode herstellte. Die Stromzuleitung zum Platindraht wurde durch Kupferdraht und Quecksilberkontakt hergestellt. Der verwendete Messdraht war so dimensioniert, dass jedem Teilstrich des Masstabes 2 Millivolt entsprachen. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

I. Ag, $\frac{1}{10}$ n $AgNO_3$, NE

	Grobe Fraktion		Mittlere Fraktion		Auf 350° erhitzt	
	E	Potential Ag, Ag^+	E	Potential Ag, Ag^+	E	Potential Ag, Ag^+
Ag,H_2	— 0,456	— 1,016	— 0,439	— 0,999		
Ag,CO	— 0,448	— 1,008	— 0,451	— 1,011	— 0,454	— 1,014
Ag,V	— 0,454	— 1,014	— 0,454	— 1,014	— 0,460	— 1,020
Ag,Zn	— 0,453	— 1,013	— 0,452	— 1,012	— 0,459	— 1,019
Draht	— 0,453	— 1,013				

II. Ag, $nAgNO_3$, NE

Silberdraht: E = — 0,505; Potential: — 1,065

Für das elektrochemische Potential des Silbers finden sich in der Literatur zwei Werte, von denen der eine grösser, der

[1]) Zeitschr. phys. Ch. **28**, 8.

[2]) vgl. Ostwald-Luther, phys.-chem. Messungen.

andere kleiner ist als — 1,065. *Neumann*[1]) fand — 1,055. *Lewis*[2]) schreibt: „Das richtige elektrolytische Potential von Silber gegen Normal-Silberion ist (daher) — 0,515 Volt, wenn wir dasjenige der Normalelektrode gleich Null, oder = — 1,079 Volt, wenn wir der letzteren der Konvention gemäss = — 0,560 Volt bei 18 ° oder = — 0,564 bei 25 ° zuschreiben". Hiernach bestehen also keine Unterschiede im Potential der verschiedenen Silberarten. Die Messungen zeigen aber zugleich, dass die Präparate reines, jedenfalls von fremden Metallen freies Silber sind.

4. Dichte.

Die Bestimmung der Dichte von Silber verschiedener Darstellung ist schon früher von *Petersen*[3]) ausgeführt worden. Er hat zwei Formen untersucht: Ag_α, mit Kupfer gefällt, und Ag_β, mit $FeSO_4$ gefällt, und ungeachtet einer recht grossen Energiedifferenz, auf die er aus der nach einem komplizierten Verfahren bestimmten Reaktionswärme schloss, für beide Formen das gleiche spezifische Gewicht gefunden.

Nach den Untersuchungen von *Retgers*[4]) war vorauszusehen, dass die Bestimmung der Dichte der vorliegenden Silberpulver keine befriedigenden Werte ergeben würde. *Retgers* hat darauf hingewiesen, dass die in der Literatur angegebenen Dichten von Körpern, die mit Leichtigkeit chemisch rein zu erhalten sind, sehr verschieden sind und hat festgestellt, dass die ungleichmässige physikalische Beschaffenheit des zur Bestimmung verwendeten Materials die Ursache der Abweichungen der Angaben verschiedener Forscher ist. Nicht nur an die chemische, sondern an die „physikalische" Reinheit des Materials sind die höchsten Anforderungen zu stellen. So beeinflussen z. B. winzige Einschlüsse von Mutterlauge oder Gas in Krystallen die Dichte in weit höherem Masse als geringe Verunreinigungen durch fremde Stoffe. Aus dem Gesagten erhellt, dass die zu untersuchenden, ausserordentlich feinporigen Pulver besondere Schwierigkeiten machen würden; denn es ist wahrscheinlich, dass in den Körnern Hohlräume vor-

[1]) Zeitschr. phys. Ch. **14**, 229.
[2]) Zeitschr. phys. Ch. **55**, 473.
[3]) Zeitschr. phys. Ch. **8**, 601.
[4]) Zeitschr. phys. Ch. **3**, 289.

handen sind, die für die Pyknometerflüssigkeit unzugänglich sind. Dies würde die Dichte in gleicher Weise beeinflussen wie die erwähnten Einschlüsse in krystallisierten Substanzen.

Ich bestimmte die Dichte der Silberpulver in *Muthmannschen* Pyknometern unter Einhaltung der von *Ostwald-Luther*, Phys.-chem. Messungen, und *Kohlrausch*, Praktische Physik, vorgeschriebenen Massregeln. Als Flüssigkeit verwendete ich durch Ausfrieren gereinigtes Benzol. Wasser war nicht zu gebrauchen, da die feinen Pulver nur sehr schwer benetzt wurden. Ein geringer Teil schwamm immer auf der Oberfläche und konnte selbst durch Auskochen im Vakuum nicht zum Untersinken gebracht werden. Von Benzol wurde das Pulver leichter benetzt. Anhaftende Luft wurde im Vakuum entfernt; es wurde bis zum lebhaften Sieden des Benzols evakuiert. Zur Vermeidung von Fehlern durch Verdunsten von Benzol wurde das Pyknometer in einem gut schliessenden, geräumigen Filtertrockenglas gewogen. Die erste Wägung gab einen angenäherten Wert. Die folgenden Wägungen konnten dann sehr rasch ausgeführt werden. An den gefundenen Zahlen wurden die notwendigen Korrekturen angebracht.

Dichte von Silberpulvern bei 18°

1.	Ag,H_2 gr	10,204	7.	Ag_2/O	10,499
2.	Ag,CO gr	10,113	8.	Ag,H_2	10,406
3.	Ag,Zn gr	10,307	9.	Ag/NO_2	10,352
4.	Ag,V gr	10,270	10.	Ag,H_2	10,490
5.	Ag_2/CO_3	9,995	11.	Ag geschm.	10,477
6.	Ag_2/CO_3 350	10,481			

Nr. 7 Ag_2/O war kein Pulver, sondern ein fester Cylinder, wie er beim Zersetzen von Silberoxyd nach dem früher beschriebenen Verfahren entstand. Nr. 8 Ag,H_2 war aus Silberoxyd im Wasserstoffstrom bei 144° im Schiffchen reduziert worden. Nr. 10 war das gleiche Silber wie Nr. 9, jedoch nochmals zwei Stunden auf 150° erhitzt. Nr. 11 geschmolzenes Silber. Dasselbe war aus Chlorsilber mit Traubenzucker und Alkali reduziert, geschmolzen und durch Einwerfen in Wasser abgekühlt worden.

Ich habe auch versucht die Dichte der Silberpulver mit Hülfe eines Volumenometers zu bestimmen. Die Methode beruht auf Anwendung des *Boyleschen* Gesetzes. Derselbe Gedanke ist in ähnlicher Weise schon wiederholt zur Bestimmung von Dichten

experimentell verwertet worden, z. B. von *Regnault, Say, Kopp.* Eine neue Form des Verfahrens ist im Berner Laboratorium von Herrn *Ehlers* ausgearbeitet worden und hat für viele Stoffe sehr gute Werte gegeben. Für Silberpulver wurden unerwartet niedrige Werte erhalten:

Ag,H_2 m. 9,74. Ag,Zn m. 9,50. Ag,Zn (Pastille) 8,3.

Die gefundenen Dichten zeigen Schwankungen. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass sie als solche eigentliche Bedeutung haben, etwa allotropen Formen des Silbers zu gehören. Sie geben lediglich Aufschluss über Strukturverschiedenheiten der Silberpulver; deshalb ist es zweckmässiger, die spezifischen Volumina der Pulver zu berechnen.

1.	Ag,H_2 gr	0,09800	7.	Ag_2/O	0,09525
2.	Ag,CO gr	0,09888	8.	Ag,H_2	0,09610
3.	Ag,Zn gr	0,09702	9.	Ag/NO_2	0,09660
4.	Ag,V gr	0,09737	10.	Ag,H_2	0,09524
5.	Ag_2/CO_3	0,10005	11.	Ag geschm	0,09825
6.	Ag_2/CO_3 350	0,09541			

5. Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Silberpulver.

Da Unterschiede in Energiegehalt und Dichte nicht vorzuliegen scheinen — also keine Allotropie besteht — ist wahrscheinlich, dass die Verschiedenheit der Silberpulver im Zerteilungsgrad und der ihm entsprechenden Oberflächenentwicklung liegt. Ein Mass dafür wurde in der Katalyse von Wasserstoffperoxyd gesucht. Nach Versuchen von *Bredig* und *Teletow* [1]) in „makroheterogenen" Systemen (Wasserstoffperoxydzersetzung an Platinblechen) ist die Zersetzungsgeschwindigkeit proportional der wirksamen Oberfläche des Bleches. Allerdings kommt es dabei nur auf die „quadratische Gesamtdimension" des Bleches an, nicht auf die Rauheit des Mohrüberzuges. Immerhin schien es möglich, eine relative Vergleichung der verschiedenen Präparate nach ihrer Wirksamkeit gegenüber Peroxyd vornehmen zu können.

Es wurde eine Reihe von Versuchen über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Silberpulver ausgeführt.

[1]) Zeitschr. Elektroch. **12**, 581 (1906).

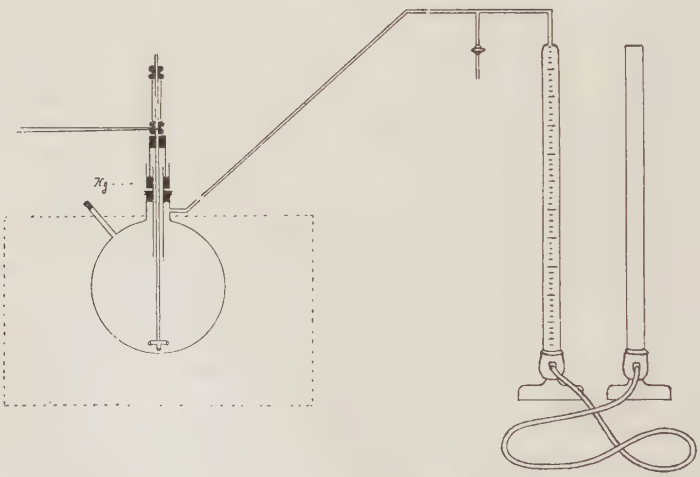
Hierbei kam es weniger darauf an, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von wechselnden Bedingungen, wie Rührgeschwindigkeit, Volum der Lösung, beschleunigenden oder hemmenden Zusätzen festzustellen, als die Zersetzungsgeschwindigkeit des Peroxyds durch verschiedene Silberpulver unter stets gleichen Bedingungen zu studieren. Zur Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit konnten zwei Methoden in Anwendung kommen: I. Bestimmung des zersetzten Peroxyds durch Titration. II. Messung des in gleichen Zeiträumen entwickelten Sauerstoffs. Ich habe Versuche nach beiden Methoden angestellt.

I. Die Versuche wurden im *Ostwaldschen* Thermostaten bei 25° ausgeführt. In ein Kölbchen von 250 ccm Inhalt, das mit Kaliumbihromat-Schwefelsäure gereinigt, eine halbe Stunde ausgedampft und getrocknet worden war, wurde das Silberpulver eingewogen, das Kölbchen in den Thermostaten eingesetzt und aus einer Pipette 100 ccm auf 25° vorgewärmtes Wasser zugegeben. Zum Rühren wurde ein mit *Raabescher* Turbine betriebener *Wittscher* Rührer verwendet, der vor dem Zusatz des Peroxyds in Gang gesetzt wurde. Die Tourenzahl wurde annähernd aus der Umlaufsgeschwindigkeit der Schnur und dem Verhältnis der Umfänge der Schnur und der Riemenscheibe bestimmt. Aus einer Pipette wurden 50 ccm 25° warmes Peroxyd von bekanntem Gehalt zugesetzt. Von Zeit zu Zeit wurden 5 ccm entnommen und titriert. Bei der Entnahme wurde stets etwas Silberpulver in die Pipette eingesogen, auch wenn der Rührer angehalten wurde, was zur Folge hatte, dass besonders bei den ersten Entnahmen, bei denen die Konzentration des Peroxyds noch gross war, die Katalyse in der Pipette weiter ging und die Menge des Katalysators in unbekannter Weise vermindert wurde. Der Gehalt an Peroxyd wurde auf folgende Weise ermittelt: In einem weithalsigen Erlenmeyerkolben waren 250 ccm Wasser, 10 ccm Schwefelsäure (1 : 4) und 10 ccm $\frac{n}{10}$ Mangansulfatlösung gemischt worden. Die Reaktionsflüssigkeit wurde zugegeben und mit $\frac{n}{20}$ Kaliumpermanganat titriert. Die erhaltenen Resultate haben wegen der der Methode eigenen Unsicherheit nur orientierenden Charakter. Es wurde durch einen Nullversuch festgestellt, dass die Peroxydlösung von der verwendeten Konzentration durch Rühren allein nicht katalysiert wurde. Ferner zeigte sich, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit, wie dies für andere katalytische Zersetzungen

ebenfalls nachgewiesen wurde, abhängig ist von der Rührgeschwindigkeit und in besonderem Masse von der Wirksamkeit des Rührers. Bei einigen Versuchen waren zwei Rührer aneinander gekoppelt. Infolge der verschiedenen Grösse der Kugeln und der Löcher in denselben, war ihre Wirkung verschieden ausgefallen, so dass bei gleicher Tourenzahl der eine Rührer alles Silber aufwirbelte, während im andern Kölbchen ein Teil am Boden liegen blieb. Dies beeinflusste die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich. Weiterhin wurde gefunden, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit der Menge des Katalysators proportional ist.

II. Bei der zweiten Methode bediente ich mich des in Figur 10 skizzierten Apparates.

Fig. 10.



Der Zersetzungskolben von 350 cm³ Inhalt aus Jenaer Glas hatte einen weiten Hals zur Aufnahme des Rührers und der Quecksilberdichtung, einen 1 cm weiten seitlichen Stutzen zum Einbringen der Flüssigkeit und ein Gasableitungsrohr. Dieses war durch dickwandigen Gummischlauch und Glasrohr mit einem T-weg und einer *Hempelschen* Gasbürette verbunden. Der freie Schenkel des T-weges konnte durch einen Glashahn abgeschlossen werden. Nach dem Einwiegen des Silberpulvers wurde der Kolben in den Thermostaten eingesetzt, der Rührer aufgedichtet und die Verbindung mit der Burette hergestellt. Durch den seitlichen Stutzen wurden 200 cm³ vorgewärmtes Wasser eingebracht und der Rührer in Gang gesetzt. Der Wasserzufluss zur Turbine wurde

so reguliert, dass der Rührer die gewünschte Zahl Touren machte. Die Rührgeschwindigkeit nahm mit der Zeit meistens etwas ab, was durch das Vibrieren der Stative, geringe Verschiebung der Quecksilberdichtung und die dadurch hervorgerufene Reibung verursacht wurde. Das auf 25° vorgewärmte Peroxyd wurde durch den seitlichen Stutzen zufliessen gelassen; ich verwendete dazu eine Pipette von 50 cm^3, die eine konstante Ausflusszeit von 12 Sekunden hatte. Hierauf wurde der Stutzen durch einen Gummistopfen verschlossen. Nach einer Minute, von Beginn des Einfliessens an gerechnet, wurde der Hahn geschlossen und das entwickelte Gas aufgefangen. Das Sperrwasser stand am ersten Teilstrich der Bürette. Durch Senken des Niveaurohres wurde dafür gesorgt, dass immer Atmosphärendruck im Apparat herrschte. Von Minute zu Minute wurde abgelesen. Temperatur und Barometerstand wurden zu Beginn und am Ende des Versuchs notiert. Die beobachteten Volumina wurden nach *Küsters* Rechentafel auf Trockenheit, 760 mm Druck und 0° reduziert.

I. Ohne Rühren

0,2 g Ag,V m. 250 ccm H_2O_2 = 84,89 ccm O_2

Min.	ccm O_2
1	8,96
2	15,88
3	21,97
4	27,04
5	31,09
6	34,30
7	36,92
8	39,46
9	41,40
10	43,26

II. 0,2 g Silberpulver, m.Fr.

250 ccm H_2O_2 = 0,2374 g H_2O_2 = 78,14 ccm O_2

	Ag,V	Ag,CO	Ag,Zn	Ag,H_2
	608—456	608—487	608—669	608—532
	Touren			
Min.	ccm O_2	ccm O_2	ccm O_2	ccm O_2
1	16,47	14,58	13,72	13,31
2	28,64	25,73	26,24	23,90
3	38,08	35,16	34,48	32,60
4	44,59	41,51	41,16	39,09
5	48,37	46,48	46,31	43,87
6	52,83	50,08	50,88	47,79
7	55,57	52,48	52,83	50,87
8	57,63	54,71	54,71	53,08
9	59,17	56,52	56,17	54,79
10	60,29	57,80	57,29	56,16

III. 0,2 g Silberpulver, gr. Fr.

250 ccm H_2O_2 = 0,2659 g H_2O_2 = 87,53 ccm O_2

	Ag,V	Ag,CO	Ag,Zn	Ag,H_2
	608	608—639	624	608—395
	Touren			
Min.	ccm O_2	ccm O_2	ccm O_2	ccm O_2
1	7,49	7,12	7,53	5,82
2	15,33	14,41	14,80	11,64
3	22,14	20,68	21,05	17,37
4	28,70	25,93	26,87	22,25
5	34,58	32,37	32,00	26,53
6	39,51	37,45	36,62	30,80
7	43,94	41,52	41,07	34,48
8	47,34	45,76	44,75	38,16
9	51,60	49,15	47,91	41,84
10	55,35	52,20	50,91	44,75
11	58,24	55,08	53,73	47,74
12	60,63	57,79	56,13	50,48
13	63,01	59,99	58,52	52,79
14	65,22	62,20	60,32	54,76
15	67,27	64,20	62,37	56,98
16	68,97	65,84	64,00	58,69
17	70,59	67,37	65,54	60,41
18	72,04	68,64	66,91	61,95
19	73,31	69,82	68,28	63,49
20	74,33	71,01	69,39	64,86

IV. 0,1 g Silber, m. Fr.

250 ccm H_2O_2 = 0,2356 g H_2O_2
= 77,55 cm^3 O_2

V. 0,2 g Silber, m. Fr. 2h auf 350° erhitzt

250 ccm H_2O_2 =
a) 0,2510 g H_2O_2 = 82,62 cm^3 O_2
b) 0,2315 g H_2O_2 = 76,20 cm^3 O_2

	Ag,V	Ag,CO
	578—608	639—517
	Touren	
Min.	ccm O_2	ccm O_2
1	8,07	7,34
2	16,32	15,02
3	23,02	22,19
4	29,03	27,74
5	34,35	32,94
6	38,99	37,38
7	43,11	41,22
8	46,72	44,72
9	49,47	47,28
10	51,87	49,84
11	54,28	51,72
12	55,99	53,43
13	57,71	55,13
14	59,26	56,50
15	60,55	57,78
16	61,58	58,80
17	62,52	59,74
18	63,38	60,51

	a) Ag,V	*b)* Ag,CO
	624—547	669
	Tonren	
Min.	ccm O_2	ccm O_2
1	9,65	3,73
2	18,62	9,67
3	25,72	16,11
4	31,31	23,07
5	36,89	28,67
6	41,63	33,59
7	45,61	37,66
8	48,91	41,39
9	51,70	44,44
10	54,41	46,99
11	56,61	49,36
12	58,64	51,48
13	60,25	53,26
14	61,85	55,04
15	63,12	56,66
16	64,31	58,01
17	65,24	59,20
18	66,08	60,30

VI. 0,2 g $Ag_2/^{CO_2}_{350}$ *gr.*

250 ccm H_2O_2 = 0,2579 g H_2O_2 = 84,89 cm^3 O_2
608 Touren

Min.	ccm O_2	Min.	ccm O_2
1	0,5	9	7,46
2	1,01	10	8,46
3	1,84	11	9,39
4	2,85	12	10,56
5	3,69	13	11,57
6	4,52	14	12,65
7	5,61	15	13,66
8	6,45		

VII. 0,2 g Münzsilber, gefeilt, gr.

250 ccm H_2O_2 = 84,89 ccm O_2
608 Touren

Min.	ccm O_2
1	0,5
2	0,76
3	1,01
4	1,35
5	1,52
6	1,77
7	2,02
8	2,19

Die Zersetzung ist nicht bis zu Ende verfolgt worden, da sie zu lange Zeit beanspruchte; sie ist jedoch meist weiter verfolgt worden, als in den Tabellen angegeben wurde. Es zeigte sich, dass sie gegen Ende in allen Fällen gleichmässig mit langsam abnehmender Geschwindigkeit verlief, so dass die Ablesungen an der Bürette wegen Druck und Temperaturschwankung unsicher wurden. Aus den angeführten Zahlen ist es allerdings nicht möglich, die Ordnung der Reaktion zu bestimmen, da die von Beginn des Einfliessens des Peroxyds bis zum Auffangen des Gases entwickelte Menge Sauerstoff unbekannt ist. Ich glaube jedoch, dass die gefundenen Zahlen einen Vergleich der verschiedenen Silberpulver gestatten.

Nach *Bredig* und *Teletow* [1]) ist die Katalyse von Wasserstoffperoxyd in makroheterogenen Systemen eine Reaktion erster Ordnung wie die Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds [2]). Ich habe aus Daten, die ich nach der ersten Methode erhalten habe und aus den Zahlen der Tabelle 6 — der in der ersten Minute entwickelte Sauerstoff lässt sich mit genügender Genauig-

[1]) loc. cit.
[2]) vgl. J. H. Walton, Zeitschr. phys. Ch. XLVII, 87.

keit schätzen — nach der Gleichung $\frac{dx}{dt} = k\,(A - x)$ die Werte für k berechnet, habe jedoch keine Konstante erhalten. Die Werte nahmen mit fortschreitender Reaktion zu. Es ist denkbar, dass in dem vorliegenden Falle die Verhältnisse nicht so einfach sind. *Bredig* und *Teletow* untersuchten die Katalyse durch einen starren Katalysator, wobei nur die Flüssigkeit bewegt wurde. Bei *Waltons*[1]) Untersuchungen war der Katalysator als Flüssigkeit mit dem Peroxyd gleichmässig gemischt. Die Katalyse durch Silberpulver nimmt eine Mittelstellung ein; denn es wird sowohl die Flüssigkeit als der Katalysator bewegt. Ausserdem muss in Betracht gezogen werden, dass eine Nebenreaktion erfolgt. Denn es wurde die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass sich bei wiederholtem Aufgiessen von Peroxyd auf die gleiche Menge Silberpulver, aus der Flüssigkeit krystallisiertes Silber abschied. Dies ist nur denkbar, wenn Silber bei der Reaktion in Lösung gegangen war. Versetzte man eine solche Lösung mit Natronlauge, so färbte sie sich dunkel, infolge Bildung geringer Mengen Silberoxyd, das meist kollodial gelöst blieb. Oder wenn man das Peroxyd mit etwas Salzsäure versetzte, so bildete sich auf dem Silberpulver eine Schicht Chlorsilber.

Die untersuchten Silberpulver unterscheiden sich deutlich durch ihre katalytische Wirksamkeit, besonders bei Betrachtung der Anfangsgeschwindigkeit der Katalyse des Peroxyds. Ag,V, Ag,CO, Ag,Zn, Ag,H_2 wirken am stärksten katalysierend. Ihre Wirkung ist nur wenig voneinander verschieden; sie nimmt von Ag,V nach Ag,H_2 hin ab. Nach dem mikroskopischen Befund sollte Ag,V die geringste Wirksamkeit haben. Vielleicht ist sie durch das bei der Darstellung des Präparates verwendete Alkali erhöht worden. Ganz bedeutend geringer ist die katalysierende Wirkung von $Ag_2/{}^{CO_3}_{350}$ und noch schwächer die des gefeilten Münzsilbers. Letzteres hat demnach, wie auch die mikroskopische Beobachtung zeigte, die geringste, Ag,V (Ag,Zn, Ag,CO, Ag,H_2) die grösste Oberflächenentwicklung. Durch Erhitzen wird die Wirksamkeit von Ag,V (Ag,Zn, Ag,H_2) und Ag,CO herabgesetzt. Die Wirkung von $Ag_2/{}^{CO_3}_{350}$ und Silberfeilicht ändert sich nicht, da diese Präparate schon auf hohe Temperaturen erhitzt waren.

Ich habe den Verlauf der Katalyse in Kurven wiedergegeben, indem die Zeit als Abseissen, die pro Minute entwickelten Sauer-

[1]) vgl. J. H. Walton, Zt. phys. Ch. XLVII, 87.

stoffvolumen als Ordinaten eingetragen wurden. Die Kurven 1—4 [1]), die Katalyse der mittleren Fraktion wiedergebend, weichen nur anfänglich stärker voneinander ab; sie fallen steil ab und verlaufen asymtotisch. Kurve 5 [2]) (grobe Fraktion) und Kurve 6 [2]) (mittlere Fraktion; geglüht) sind flacher. Eigentümlich ist das anfängliche Ansteigen dieser Kurven. Hiernach nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit zuerst rasch zu, geht durch ein Maximum und nimmt ziemlich rasch, zuletzt langsam ab. Diese Erscheinung ist auf eine Nebenreaktion zurückzuführen, die bei der geringen Geschwindigkeit der Katalyse zur Geltung kommt, während bei schneller Katalyse der feinern Pulver die Nebenreaktion zurücktritt, und die Katalyse in den Vordergrund tritt.

---

[1]) Anhang II, Tafel I.
[2]) Tafel II.

III. Einfluss der Temperatur auf Silberpulver.

Von den äusseren Faktoren, die auf die Bildung von Silber bestimmter Form Einfluss haben können, ist in erster Linie die Temperatur in Betracht zu ziehen. Bildung von Silber erfolgt vielfach bei höherer Temperatur; das Silber unterliegt also vom ersten Augenblicke seines Auftretens an deren Wirkung. Dies ist besonders wichtig; denn es ist andererseits eine bekannte Erscheinung, dass Silber, das auf nassem Wege abgeschieden wurde, bei relativ niedern Temperaturen eine auffällige „Sinterung" oder „Schwindung" zeigt. Die Erscheinung besteht darin, dass unter starker Verminderung des Volumens das Metallpulver sich in eine mehr oder minder fest zusammenhängende Masse verwandelt. Die Silberpräparate zeigen verschiedenartiges Verhalten in dieser Hinsicht. Es war daher erwünscht, einiges genauere über den Vorgang selbst zu wissen.

Ueber Sinterungserscheinungen liegt eine einzige Arbeit von *Lucas*[1]) vor: „Untersuchungen über die Feuerschwindung". Sie bezieht sich jedoch auf Stoffe ganz anderer Art, nämlich feuerfeste Oxyde, die erst bei sehr hoher Temperatur sintern.

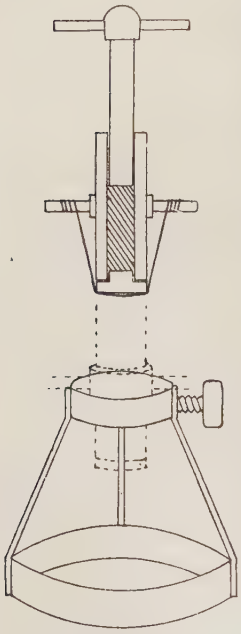
Die Siberpulver wurden, wie oben bereits beschrieben wurde, durch Sieben in drei Fraktionen geteilt. Dann wurden mit Hülfe der Pastillenpresse kleine Zylinder hergestellt. In die Hülse der Pastillenpresse wurde das kurze Verschlusstück unten eingesetzt und durch einen Drahtbügel festgehalten; hierauf wurde dieser Teil in einen kleinen Dreifuss eingeklemmt[2]). Zur Erzielung einer gleichmässigen, dichten Lagerung der Silberkörner liess ich während des Füllens den Hammer einer elektrischen Klingel, von der die Glocke abgenommen war, gegen den Apparat schlagen und liess das Silberpulver von einem gefalteten Kartenblatt einlaufen Wenn die Hülse gefüllt war, wurde das Klopfen unterbrochen, überschüssiges Pulver abgestrichen und der Stempel eingesetzt. Durch

[1]) Zeitschr. phys. Ch. LII, 327.

[2]) s. Fig. 11.

verschieden starkes Zusammenpressen wurden Pastillen verschiedener Länge erhalten. Bei den meisten Pulvern genügte das Pressen mit der Hand, bei einigen musste die Schraube zu Hilfe genommen werden, um haltbare Pastillen zu erzeugen. Mit einiger Sorgfalt hergestellt, hatten die Pastillen aus demselben Material fast genau das gleiche Gewicht [1]). Die Pastillen wurden vor und nach dem Glühen mit einer Mikrometerschraube auf $^1/_{100}$ mm ausgemessen (0,005 mm konnten geschätzt werden). Der Durchmesser war anfänglich 5 mm = dem Durchmesser der Hülse. Beim Erhitzen behielten die Pastillen die zylindrische Form bei. Leichte Krümmung oder Wölbung der Endflächen trat gelegentlich auf, besonders wenn die Pastille lange Zeit auf hohe Temperatur erhitzt wurde. Hin und wieder war die Sinterung an dem einen Ende stärker als am andern Ende, oder längere Pastillen bekamen in der Mitte eine leichte Einschnürung, was daher rührte, dass der Druck, der durch das Zusammenpressen auf das Silberpulver ausgeübt wurde, nicht überall gleich gross war.

Fig. 11.



Die verschiedenen Silberpulver setzen dem Pressen in der Pastillenpresse verschieden grossen Widerstand entgegen. MA, MB, Ag,Zn, Ag,V waren weich und knetbar; D, Ag,CO, Ag,H_2 liessen sich zwar noch leicht pressen, waren aber bröckliger als die ersteren. Aus Ag,V, MA, MB, Ag,Zn konnten nur ziemlich kurze Pastillen hergestellt werden, die die Messungen und Wägungen überstanden. Pastillen aus Ag,H_2 und Ag,CO von der gleichen Länge waren schon so stark zusammengepresst, dass sie nicht mehr sinterten. Die grobkörnigen Pulver, wie Ag_2/O, Ag_2/CO_3, die krystallisierten Ag,SO_2, Ag/NO_2 und das Silberfeilicht mussten mit Hülfe der Schraube stark gepresst werden, um haltbare Pastillen zu liefern. Dennoch bröckelten leicht Teilchen ab.

[1]) *Anmerkung.* Mitunter war die stärkst gepresste Pastille am leichtesten, was daher kam, dass etwas Silber zwischen Stempel und Hülse gelangte, oder dass sich kleine überstehende Ränder gebildet hatten, die vor dem Ausmessen abgestreift werden mussten.

„Lockerheit" der Silberpulver.

Nach dem Ausmessen wurden die Pastillen gewogen. Für jedes Pulver und jede Fraktion ergaben sich in ziemlich engen Grenzen schwankende Werte.

I. Grobe Fraktion.

Ag,H_2	Ag,CO	Ag,V	D	Ag,Zn	MB
0,7077	0,5970	0,4983	0,7140	0,3090	0,4478
0,6816	0,5677	0,5047	0,7194	0,3086	0,4492
0,6916	0,5529	0,5383	0,7197	0,3090	0,4534
0,7039	0,5520	0,5103	0,7025	0,3127	0,4445
0,6869	0,5678				
0,6944					
0,6788					
Mittleres Gewicht einer Pastille in g:					
0,6924	0,5675	0,5129	0,7139	0,3098	0,4487

Ag/NO_2	Feilicht
0,7451	1,5392

II. Mittlere Fraktion.

Ag,H_2	Ag,CO	Ag I[1])	D	Ag,SO_2
0,5256	0,3494	0,6190	0,6226	1,2035
0,5096	0,3563	0,6063	0,6303	
0,5134		0,6151		
0,5316		0,5899		
Mittleres Gewicht einer Pastille in g:				
0,5200	0,3528	0,6051	0,6264	1,2035

[1]) Aus Ag_2O durch Wasserstoff reduziert.

Diese verschiedenen Silbermengen nahmen vor der Pressung das gleiche Volumen ein; denn sie erfüllten den Hohlraum der Pastillenhülse. Der Durchmesser der Hülse war = 0,5 cm, ihre Länge = 2,355 cm; also war ihr Volumen V = 0,4624 ccm. Durch Rechnung kann der von dem Silberpulver in Wirklichkeit eingenommene Raum (S) oder auch der unerfüllte Hohlraum (Hv), d. h. die Summe der Zwischenräume zwischen den Körnern (ΣO) plus der Summe der Hohlräume der Körner (ΣHr) annähernd ermittelt werden. Hv ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Gewicht eines kompakten Silbercylinders vom Volum V und dem Gewicht des Silberpulvers P durch Division durch die Dichte des Silbers (= 10,493).

Gewicht eines kompakten Silbercylinders = $10{,}493 \cdot V = b$

Gewicht des Silberpulvers P = a

Gewicht von Hv in Gramm Silber = $b - a$

$$Hv = \frac{b - a}{10{,}493}$$

$$S = V - Hv. \qquad Di = \frac{P}{S}$$

Bei dieser Berechnung wird angenommen, dass die Dichte der verschiedenen Silberpulver gleich der des geschmolzenen Silbers ist. Da die erhaltenen Zahlenwerte untereinander und mit der normalen Dichte des Silbers gut übereinstimmen, ist die Annahme berechtigt. Bei der Dichtebestimmung der Pastillen im Pyknometer wurden sehr abweichende Werte erhalten. Es wurde die Vermutung ausgesprochen, dass die Silberpulver für die Pyknometerflüssigkeit unzugängliche Hohlräume enthielten. Diese Vermutung wird durch obige Kontrollrechnung bestätigt. Die folgenden Werte wurden unter Zugrundelegung der in den vorigen Tabellen verzeichneten mittleren Gewichte der Pastillen (P) berechnet.

Grobe Fraktion.

	Ag,CO	Ag,H_2	Ag,V	D	Ag,Zn	MB	Ag/NO_2	Feilicht
Hv	0,4083	0,3964	0,4135	0,3944	0,4329	0,4196	0,3914	0,3157
S	0,0541	0,0660	0,0489	0,0680	0,0295	0,0428	0,0710	0,1467
Di	10,489	10,491	10,489	10,499	10,502	10,484	10,494	10,492

Mittlere Fraktion.

	Ag,CO	Ag,H_2	Ag I	D	Ag,SO_2
Hv	0,4288	0,4128	0,4047	0,4027	0,3477
S	0,0336	0,0496	0,0577	0,0597	0,1147
Di	10,500	10,484	10,485	10,492	10,493

Aus dem Vergleich der Zahlen geht hervor, dass bei den ungepressten Pastillen das Hohlvolum (Hv) allgemein grösser ist als das Volumen des Silbers (S). Weiterhin erhellt, dass Körner gleicher Grösse verschiedener Silberpulver ganz verschiedene Gewichtsmengen Silber in sich vereinigen, oder umgekehrt, dass die Silberpulver verschieden stark porös sind. Wenn sich ΣO ermitteln liesse, könnte die Porosität der Pulver direkt bestimmt werden nach der Gleichung: $\Sigma Hr = Hv - \Sigma O$. ΣO wird ungefähr in der wahren Grösse durch ΣO einer Pastille aus Silberfeilicht dargestellt; denn Silberfeilicht ist nicht porös, daher $Hv = \Sigma O$. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass die einzelnen Teilchen des Silberfeilichts nicht rundlich, sondern blättchenförmig sind und sich deshalb etwas dichter lagern können als die rundlichen Körner anderer Silberpulver. Für drei Fälle möge die Rechnung durchgeführt werden.

Ag,H_2 gr	Ag,Zn gr	Ag,V gr
Hv = 0,3964	Hv = 0,4329	Hv = 0,4135
$-\Sigma O = 0,3157$	$-\Sigma O = 0,3157$	$-\Sigma O = 0,3157$
Hr = 0,0807 ccm	Hr = 0,1172 ccm	Hr = 0,0978 ccm
(S = 0,0660)	(S = 0,0295)	(S = 0,0498)

Hiernach wäre die Summe der Hohlräume (Hr) eines Silberpulvers grösser als der vom Metall eingenommene Raum (S). Da die obige Voraussetzung nicht durch experimentelle Daten gestützt ist, müssen die Werte für Hr mit Vorbehalt wiedergegeben werden. Dividiert man jedoch die Gewichtsmengen P durch das von ihnen scheinbar eingenommene Volum V, so erhält man vergleichbare Werte, da sie nur aus experimentellen Daten berechnet sind.

Grobe Fraktion.		*Mittlere Fraktion.*
Ag,CO 1,227	Ag,Zn 0,670	Ag,CO 0,763
Ag,H_2 1,497	MB 0,970	Ag,H_2 1,125
Ag,V 1,109	Ag/NO_2 1,611	Ag I 1,309
D 1,544	Feilicht 3,329	D 1,355
		Ag,SO_2 2,603

Diese Zahlen wurden, wie die Dichte, aus Gewicht und Volumen berechnet. Da statt des wahren Volumens des Silbers das „scheinbare" Volumen gesetzt wurden, so mögen die Werte als „scheinbare Dichte" bezeichnet werden. Die Abweichungen sind recht beträchtlich. Zum Vergleich geeigneter ist der Faktor $\frac{V}{S}$, d. h. das Verhältnis des Volumens der ungepressten Pastille (V) zum Volumen des darin enthaltenen Silbers (S). In dieser Grösse ist als bestimmender Faktor der Zerteilungsgrad der Silberpulver enthalten; sie soll deshalb schlechthin als „Lockerheit der Silberpulver" bezeichnet werden. Nach ansteigendem Wert geordnet, ergibt sich folgende Reihe:

Grobe Fraktion.

Feilicht 3,15	Ag,CO 8,54
Ag,SO_2 —	Ag,V 9,45
Ag/NO_2 6,51	MB 10,80
D 6,80	Ag,Zn 15,67
Ag,H_2 7,00	

Kompaktes Silber = 1

Sinterungsversuche.

Mehrere Pastillen wurden in ein Porzellanschiffchen aufrecht gestellt und das Schiffchen in eine Glasröhre eingeführt, die in dem horizontalen Ofen (Fig. 1) auf die gewünschte Temperatur erhitzt wurde. Die Röhre war mit dem in der Figur skizzierten Manometer und der Pumpe verbunden, so dass sie evakuiert oder mit einem beliebigen Gas gefüllt werden konnte.

Die Sinterung der Pastillen äussert sich als Volumabnahme unter gleichzeitiger Zunahme der Festigkeit. Da die Silberpulver die normale Dichte des Silbers haben, so kann die Sinterung nicht die Folge einer Dichteänderung sein; sie lässt sich dadurch erklären, dass die Hohlräume der Pastillen durch die Einwirkung der Hitze sich verkleinern oder dass sie verschwinden. Porositäts-

bestimmungen zeigten, dass das Hohlvolum selbst stark gepresster Pastillen noch sehr gross war im Verhältnis zum äussern Volum der Pastillen, und dass Pastillen aus verschiedenen Silberpulvern verschiedene Hohlvolumina hatten. Das Hohlvolumen der Pastillen wurde durch Auswiegen mit Wasser bestimmt. Die Pastillen wurden in destilliertes Wasser gestellt; die anhaftende oder eingeschlossene Luft wurde durch Auskochen im Vakuum entfernt. Wenn dies geschehen war, wurden die Pastillen oberflächlich mit Filtrierpapier abgetrocknet und in einem kleinen Wägegläschen mit eingeschliffenem Stopfen gewogen. Die Gewichtsdifferenz zwischen der trockenen und der „gefüllten" Pastille ergab das „Hohlvolumen". Nach diesem Verfahren ergaben sich folgende Werte:

		Länge	Gesamtv.	Hohlvolumen gefunden	Hohlvolumen berechnet	
		cm	ccm	ccm		% des Gesamtv.
1	Ag,CO gr	1,115	0,282	0,159	0,162	73
2	Ag,CO gr	0,939	0,184	0,127	0,130	69
3	Ag,CO gr	0,669	0,131	0,078	0,079	59
4	Ag,CO m	0,898	0,176	0,140	0,142	79
5	Ag,V gr	0,991	0,191	0,159	0,163	82
6	Ag,Zn gr	0,461	0,090	0,060	0,061	67
7	Ag,Zn gr	0,960	0,188	0,156	0,159	83
8	Ag I gr	0,835	0,164	0,099	0,104	61
9	Ag I m	0,798	0,157	0,095	0,098	60

Kontrollrechnung ergab, dass die durch Wägung gefundenen Hohlvolumina zuverlässig waren.

Gewicht eines Silbercylinders vom Volumen der Pastille = b

Gewicht der Pastille = a

Hohlvolumen in g Silber = b — a

$$\text{Hohlvolumen} = \frac{b - a}{10{,}493} \text{ ccm}$$

Die nach diesem Ansatz berechneten Werte (vorletzte Kolumne der Tabelle) stimmen mit den gefundenen nahezu überein; die berechneten Werte sind durchweg etwas grösser. Dies erklärt sich dadurch, dass das Wasser nicht in alle Hohlräume eindringen konnte, und dass beim Abtrocknen etwas Wasser aus der Pastille herausgesaugt wurde. Vergleicht man Nr. 1 und 5 der Tabelle, so erkennt man, dass Pastillen von gleichem Hohlvolumen verschiedenes Gesamtvolum, oder Nr. 2 und 7, dass Pastillen von gleichem Gesamtvolumen verschiedene Hohlvolumina haben.

Beim Erhitzen nehmen Gesamtvolum und Hohlvolum ab. Aus den folgenden Zahlen geht hervor, dass die Gesamtvolumabnahme gleich der Hohlvolumabnahme ist. Diese Uebereinstimmung lässt den Zusammenhang zwischen Porosität und Sinterung deutlich erkennen.

	Temp.	Gesamtv. ccm	Hohlvol. ccm	Gesamtv. ccm	Hohlvol. ccm
Vor dem Glühen		0,090	0,060	0,121	0,056
Nach dem Glühen	350 °	0,076	0,047	0,109	0,044
Abnahme		0,014	0,013	0,012	0,012

	Temp.	Gesamtv. ccm	Hohlvol. ccm	Gesamtv. ccm	Hohlvol. ccm
Vor dem Glühen		0,219	0,159	0,184	0,121
Nach dem Glühen	540 °	0,112	0,050	0,095	0,032
Abnahme		0,107	0,108	0,089	0,089

Es muss noch auf die Bedeutung der Pastillenlänge eingegangen werden. Pastillen aus demselben Silberpulver haben (nahezu) das gleiche Gewicht. Haben sie aber verschiedene Länge, so haben sie auch verschiedene Volumina und Hohlvolumina, und zwar hat die kürzeste Pastille das kleinste Volumen und Hohlvolumen. Vergegenwärtigt man sich den Zusammenhang zwischen

Hohlvolumen und Sinterung, so erkennt man leicht, dass eine kurze, d. h. stark gepresste Pastille mit kleinem Hohlvolumen nicht so stark sintern kann als eine lange Pastille vom gleichen Material. Zur Erläuterung führe ich zwei Beispiele an.

		Länge in cm		Durchmesser in cm		Bezogen auf den jew. Anfangswert = 100			
						Länge		Durchmesser	
Zeit in Min.	Temp.	I	II	I	II	I	II	I	II
		0,823	0,449	0,500	0,500	100	100	100	100
120	200	0,815	0,445	0,492	0,496	99,03	99,11	98,4	99,2
120	250 °	0,787	0,432	0,476	0,484	95,62	96,21	95,2	96,8
180	300 °	0,702	0,406	0,428	0,460	85,30	90,42	85,6	92,0
180	350 °	0,674	0,402	0,410	0,453	81,90	89,53	82,0	90,6

Vergleicht man die auf 100 bezogenen Werte in den letzten Zeilen, so erkennt man, dass Pastille II weniger gesintert ist als I.

Weitere Versuche waren darauf gerichtet, den allgemeinen Verlauf der Sinterung festzustellen. Zu diesem Zwecke wurden einerseits Pastillen aus Silber verschiedener Herkunft, von 200 ° beginnend, stufenweise höher erhitzt. Sie wurden einer bestimmten Temperatur solange ausgesetzt, bis sie den Endzustand nahezu erreicht hatten, d. h. bis sie nur noch ganz wenig sinterten; dann wurde die Temperatur erhöht, gewöhnlich um 50 °. In den meisten Fällen wurde die Schwindung bis 350 ° verfolgt, da diese Temperatur in dem horizontalen Ofen bequem zu erreichen war. Für höhere Temperaturen bediente ich mich eines senkrechten Ofens, in den die Pastillen einzeln in Glasröhren eingesenkt wurden. Die Temperatur wurde mit einem Stickstoffthermometer gemessen. Andererseits wurden Pastillen direkt der Endhitze (350 °) ausgesetzt und bis zum Ende der Sinterung auf der gleichen Temperatur gehalten.

Stufenweise Erhitzung auf 350 °

			15' 215 °	15' 212 °	15' 255 °	15' 310 °	15' 314 °	15' 305 °	15' 318 °	15 350 °	30' 350 °	30' 350 °	60' 350 °
1. Ag,Zn gr	l [1]	4,61	4,61	4,57	4,52	4,50	4,47	4,445	4,44	4,425	4,405	4,39	4,34
	d [1]	5,00	4,98	—	4,87	4,86	4,79	4,79	4,78	4,78	4,735	4,72	4,73
2. Ag,CO gr	l	11,15	11,15	11,15	11,135	11,05	10,99	10,97	10,93	10,86	10,73	10,59	10,515
	d	5,00	5,00	5,00	4,97	4,97	4,90	4,88	4,84	4,815	4,73	4,69	4,625
3. Ag,CO gr	l	9,39	9,39	9,39	9,38	9,34	9,295	9,30	9,28	9,22	9,15	9,05	9,02
	d	5,00	5,00	5 00	4,99	4,96	4,93	4,92	4,92	4,89	4,83	4,78	4,77

			60' 200 °	60' 200 °	60' 250 °	60' 250 °	120' 300 °	120' 300 °	120' 300 °	120' 350 °	120' 350 °	120' 350 °
4. Ag I m	l	7,50	7,49 ?	7,49 ?	7,50	7,485	7,46	7,44	7,44	7,33	7,30	7,30
	d	5,00	5,00	5,00	5,00	4,995	4,985	4 975	4,965	4,90	4,88	4,88
5. Ag,T [2] m	l	8,23	8,15	8,15	7,94	7,87	7,39	7,19	7,02	6,88	6,80	6,74
	d	5,00	4,975	4,92	4,79	4,76	4,47	4,33	4,28	4,19	4,10	4,10

			15' 215 °	15' 212 °
6. Ag,Zn gr	l	9,72	8,85	7,79
	d	5,00	4,73	—

			15' 250 °
7. Ag,V gr	l	9,91	9,65
	d	5,00	4,86

[1] l = Länge, d = Durchmesser, in mm.

[2] Aus Chlorsilber durch Traubenzucker und Alkali reduziert.

Stufenweise Erhitzung auf 540 °

			135′ 350 °	15′ 400 °	15′ 400 °	60′ 400 °	60′ 400 °	60′ 450 °	60′ 460 °	60′ 500 °	60′ 540 °
Fortsetzung	2. Ag,CO gr	l	10,515	10,42	10,32	10,285	10,27	10,24	10,13	9,36	9,10
		d	4,625	4,58	4,52	4,50	4,50	4,45	4,45—4,40	4,14 – 4,08	4,03 – 3,88
„	3. Ag,CO gr	l	9,02	8,95	8,875	8,85	8,85	8,81	8,71	7,85	7,65
		d	4,77	4,72	4,69	4,68	4,66	4,63	4,62—4,56	4,05	4,02-3,715

			Wasserstoff					Sauerstoff	Luft				
			15′ 350 °	15′ 350 °	15′ 350 °	15′ 350 °	30′ 350 °	30′ 350 °	25′ 450 °	15′ 450 °	60′ 450 °	60′ 500 °	60′ 540 °
8. MA gr	l	6,49	6,02	6 01	6,00	6,00	5,99	5,94	5,79	5,78	5,675	5,51	5,41
	d	5,00	4,62	4 615	4,60	4,595	4,60	4,55	4,40	4,40	4,30	4,18	4,11

			Vakuum	Sauerstoff		Wasserstoff	Luft				
			120′ 350 °	120′ 350 °	240′ 350 °	240′ 350 °	30′ 400 °	60′ 450 °	60′ 450 °	60′ 500 °	60′ 540 °
9. Ag I gr	l	6,17	6.07	5.965	5.95	5,95	5,90	5,90	5,90	5,77	5,65
	d	5,00	4.93	4,86	4,83	4 83	4,82	4,78	4,79—4,76	4,68 – 4,63	4,57—4,53

Direkte Erhitzung auf die Endhitze

			Wasserstoff					Sauerstoff
			15′ 350 °	15′ 350 °	15′ 350 °	30′ 350 °	30′ 350 °	30′ 350 °
10. MB gr	l	5,49	5,12	5,115	5,115	5,12	5,11	5.105
	d	5,00	4,65	4,645	4,64	4,635	4,63	4.64

			Wasserstoff				Sauerstoff		
			40′ 350 °	40′ 350 °	40′ 350 °	40′ 350 °	40′ 350 °	40′ 350 °	40′ 350 °
11. D gr	l	6,65	6,23	6,22	6,19	6,17	6,10	6,055	6,015
	d	5,00	4,70	4,68	4,67	? 4,685	4,59	4,54	4,53
12. Ag,V gr	l	4,60	4,40	4,38	4,39	4,385	4,37	4,34	4,33
	d	5,00	4,74	4,73	4,73	4,73	4,71	4,66	4,66

			Wasserstoff				
			15′ 350 °	15′ 350 °	15′ 350 °	30′ 350 °	30′ 350 °
13. Ag,H_2 gr	l	12,155	12,03	12,01	12,01	11,985	11,975
	d	5,00	4,93	4,91	4,90	4,89	4,89

			Sauerstoff				
			15′ 350 °	15′ 350 °	15′ 350 °	30′ 350 °	30′ 350 °
14. Ag,H_2 gr	l	12,05	11,68	11,65	11,65	11,65	11,65
	d	5,00	4,81	4,80	4,78	4,76	4,76

			15′ 350 °	30′ 350 °	30′ 350 °	60′ 350 °	60′ 350 °
15. Ag,CO gr	l	10,86	10,67	10 49	10,39	10,27	10,22
	d	5,00	4,865	4,79	4,73	4,72—4,58	4.66 - 4,54
16. Ag,CO gr	l	9,21	9,065	8,96	8,89	8.83	8,80
	d	5,00	4,90	4,83	4,805	4,74	4,74

			15′ 342 °	15′ 342 °	30′ 510 °
17. Ag/NO_2 gr	l	6,22	6,22	6,22	6,22
	d	5,00	4,995	4,985	4,99
18. Ag_2/CO_3 gr	l	10,98	10,98	10,99	10,97
	d	5,00	4 97—5,00	4,99	4,95—4,97

			15′ 345 °	25′ 348 °	25′ 350-54 °	75′ 345 °	75′ 350 °	90′ 510 °
19. Ag,SO_2 m	l	8,705	8,705	8,71	8,70	8.695	8,70	8,70
	d	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
20. Ag,SO_2 f	l	4,90	4,90	4.90	4,89	4,885	4,885	
	d	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	

Aus den angeführten Messungen lässt sich der allgemeine Verlauf der Sinterung ableiten. Bei niederer Temperatur ist die Schwindung gering; mit steigender Temperatur nimmt sie rasch zu. Die Sinterungskurven[1]) — die Pastillenlänge als Ordinaten, die Zeit als Abscissen eingetragen — fallen zuerst ziemlich steil nach der Abscissenachse hin ab, biegen dann um und verlaufen asymtotisch. Mit steigender Temperatur wird der Abfall der Kurven immer steiler (vgl. Kurve 5, 2 und 3). Setzt man die Pastillen direkt der Endhitze aus, so erfolgt die Hauptschwindung in den ersten Minuten. Die Kurven fallen sehr steil ab und biegen scharf um (vgl. Kurve 8, 10, 11, 12).

[1]) Anhang II, Tafel III—VII.

Beginn und Verlauf der Sinterung sind je nach der Silberart verschieden. Während die auf nassem Weg hergestellten Silberpulver: Ag,Zn, Ag,V, Ag,T schon bei 200° deutlich sintern, beginnen die auf trockenem Weg erhaltenen Silberarten: Ag,H_2, Ag,CO erst bei 300° merklich, bei 350° stärker zu sintern. Die erstern sind bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur dargestellt worden; die letzteren waren schon bei ihrer Darstellung etwa 250°—300° ausgesetzt und sind gleich im Entstehungszustande gesintert. Auch bei höhern Temperaturen sintern die beiden Arten verschieden stark. Man vergleiche z. B. Pastille 13 und 8. Pastille 13, Ag,H_2, ist annähernd doppelt so lang als Pastille 8, MA; trotzdem sinterte Pastille 8 in 15 Minuten unter gleichen Bedingungen bedeutend stärker. Der Unterschied zwischen den durch Reduktion von Chlorsilber und den durch Reduktion von Silberoxyd erhaltenen Silberpulver ist jedoch nur ein gradueller. Ganz anders verhält sich das aus Silberoxyd oder Silberkarbonat erhaltene Silber. Es sintert nicht mehr, selbst bei Temperaturen, die etwa 200° höher liegen, als die Temperatur, bei der es dargestellt wurde (vgl. Pastille 18). Auch kystallisierte Silberpulver sintern nicht, mögen sie durch Ausfällung aus Lösung (Ag,SO_2 Pastille 19) oder durch Zersetzung fester Silberverbindungen erhalten werden (Ag/NO_2 Pastille 17).

Es war von Interesse festzustellen, ob die Art der Erhitzung von Einfluss auf die Sinterung ist, d. h. ob die Sinterung bei allmählich steigender Temperatur gleich der Sinterung bei direkter Erhitzung auf hohe Temperatur ist. Zur Beantwortung dieser Frage müssten Pastillen von gleicher Länge und gleichem Gewicht untersucht werden. Die Herstellung solcher Pastillen nach dem von mir eingeschlagenen Verfahren ist nicht leicht auszuführen und ist mehr oder weniger dem Zufall überlassen. Ich führe zwei ausgewählte Versuche an. Die Pastillen 2 und 3 wurden bei stufenweise steigenden Temperaturen geglüht; zuletzt wurden sie, insgesamt 135 Minuten, auf 350° erhitzt. Die Pastillen 15 und 16 wurden direkt auf 350° erhitzt. Die Messungen wurden in beiden Fällen nach gleichen Zeiträumen vorgenommen. Rechnet man die gefundenen Werte (letzte Kolumne von 2 und 3 und 5. Kolumne von 15 und 16) auf die gleich 100 gesetzten Anfangswerte (vor dem Glühen) um, so erhält man folgende Zahlenwerte:

	Länge		Durchmesser	
Zeit	2	15	2	15
0'	100	100	100	100
15'	97,4	98,25	96,3	97,3
30'	96,23	96 59	94,6	95,8
30'	94,98	95,07	93,8	94,6
60'	94,31	94,57	92 5	93,2

	Länge		Durchmesser	
Zeit	3	16	3	16
0'	100	100	100	100
15'	98,19	98,43	97,8	98
30'	97,44	97,29	96,6	96,6
30'	96,38	96,52	95,6	96,1
60'	96,06	95,87	95,4	94,8

Die prozentische Sinterung ist in beiden Fällen gleich. Auch die Gesamtvolumenabnahme und die Hohlvolumenabnahme stimmen gut überein.

Gesamtvolum		Hohlvolum	
2	15	2	15
0,219	0,213	0,159	0,155
0,177	0,175	0,120	0,121
0,042	0,038	0,039	0,034

Gesamtvolum		Hohlvolum	
3	16	3	16
0,184	0,181	0,127	0,125
0,161	0,156	0,107	0,103
0,023	0,025	0,020	0,022

Aus diesen Tatsachen geht hervor, dass die beiden Pastillenpaare unter sich gleich stark gesintert sind, trotz verschiedener Erhitzung. Man kann allgemein sagen: Der Endzustand gleicher Pastillen ist der gleiche, gleichgültig auf welchem Wege er erreicht wurde.

Ich habe noch den *Einfluss verschiedener Gase* auf die Sinterung studiert. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass die Pastillen zuerst im Vakuum, dann im Sauerstoff erhitzt wurden, um festzustellen, ob ein Einfluss zu bemerken ist. Es ergab sich, dass die Pastillen in Sauerstoff stärker sinterten als im Vakuum. Nach zweistündigem Erhitzen im Vakuum verursachte Erhitzen im Sauerstoff nochmals einen Abfall der Sinterungskurven (vgl. Kurve 21; 9 und 22). Andere Pastillen wurden zuerst in Wasserstoff erhitzt, bis sie den Endzustand erreicht hätten; dann wurden sie bei gleicher Temperatur in Sauerstoff erhitzt. An dem verstärkten Abfall der Kurve 11, 8, 13 erkennt man, dass die Pastillen im Sauerstoff stärker sinterten als im Wasserstoff. Ausser-

dem habe ich von zwei gleichen Pastillen die eine in Wasserstoff, die andere in Sauerstoff erhitzt. Die Kontraktion[1]) der zweiten war bedeutend grösser als der ersten, was aus dem Vergleich der Kurven 13 und 14 deutlich hervorgeht.

Aus den Untersuchungen über die Feuerschwindung zog *Lucas* den Schluss, „dass nur an Körpern, welche sich im amorphem Zustand befinden, Feuerschwindung eintreten kann". Ich habe beim Silber diesen Satz bestätigen können. Die krystallisierten Silberpulver sinterten nicht. Man kann *die Sinterungsfähigkeit direkt als Kriterium für den amorphen Zustand der Silberpulver aufstellen,* falls man nach dem Aussehen darüber im Zweifel sein sollte. Eine Silberart scheint eine Ausnahme zu machen, nämlich das durch Zersetzung von Silberoxyd durch Hitze erhaltene Silber. Dieses sintert nicht, trotzdem es amorph ist. Man kann jedoch diese Ausnahme erklären. Wie schon hervorgehoben wurde, ist die Schwindung dadurch charakterisiert, dass unter der Einwirkung der Hitze Hohlräume zum Verschwinden gebracht werden. Dies führt zu der Annahme, dass Kräfte vorhanden sein müssen, die auf eine dichtere Lagerung der Teilchen hinwirken und die freie Oberfläche auf ein Minimum zu reduzieren suchen. Die kleinste Oberfläche ist immer die Kugeloberfläche. Tatsächlich besteht, wie die mikroskopische Untersuchung ergab, das genannte Silber aus rundlichen, kugelförmigen Körnchen. Dieselben können ihre Oberfläche nicht mehr verkleinern, können also nicht mehr sintern. Die sinterungsfähigen Silberpulver haben ganz feine, faserige, auf jeden Fall keine kugelige Struktur, also eine weit grössere Oberfläche im Verhältnis zur Masse und können unter der Wirkung der kontrahierenden Kräfte ihre Oberfläche verkleinern.

Lucas fasst nach einem Vorschlage *Nernsts* die wirksamen Kräfte als „Kapillarkräfte auf, die bei allen Temperaturen auf-
„treten müssen, durch welche die Oberfläche zum Verkleinern
„gebracht und daher ein allmähliches Verschwinden der Porosität,
„d. h. ein Zusammensintern, erzeugt werden müsse. Bei gewöhn-
„lichen Temperaturen ist die innere Reibung zu gross, als dass
„das Zusammensintern mit merklicher Geschwindigkeit sich voll-
„ziehen könnte. Erst bei Temperatursteigerung wird die innere

---

[1]) Es steht dies offenbar mit der oben behandelten Auflockerung in Sauerstoff in Zusammenhang.

„Reibung hinreichend abnehmen, so dass das Sintern mit merk-
„licher, und zwar mit wachsender Temperatur immer zunehmender
„Geschwindigkeit erfolgen kann."

Bei der Sinterung der Silberpastillen traten Erscheinungen auf, die von *Spring* an einer Reihe anderer Metalle genauer untersucht worden sind. In einer Arbeit[1]): Ueber das Vorkommen gewisser für den Flüssigkeits- oder Gaszustand charakteristischer Eigenschaften bei festen Metallen, sagt *Spring* von den erhaltenen Tatsachen: Sie beweisen, dass Teile eines und desselben, sowie verschiedener Metalle sich sogar ohne jeden Druck vereinigen, und zwar bei einer Temperatur, die beträchtlich unter der Schmelztemperatur liegt; ja, manche verflüchtigen sich unter diesen Bedingungen: mit einem Wort, sie verhalten sich, als ob sie durch die Wärme verflüssigt worden wären. *Spring* brachte Metallcylinder mit sorgfältig hergestellten Flächen in Berührung und erhitzte sie, wodurch sie sich mehr oder weniger vollkommen zu einem einzigen Cylinder vereinigten. Die Silberpastillen sind nichts anderes als solche Cylinder, die aus sehr vielen kleinen Silberkörnchen hergestellt sind. Jedes Silberkörnchen spielt die Rolle eines Metallcylinders. Durch das Pressen wurde ein solches Körnchen mit mehreren andern in innige Berührung gebracht, wodurch sie aneinander fest hafteten. Durch die Hitze wurde die Verbindung der einzelnen Körner verstärkt, wobei die Pastille an Festigkeit gewann. Wäre dies nicht der Fall, so müsste eine Pastille, statt fester, durch Erhitzen eher bröckliger werden; denn jedes Körnchen verkleinert, indem es sintert, sein Volumen, wodurch die Zwischenräume zwischen den Körnern sich vergrössern würden, wenn nicht die Körner an einigen Stellen sich verbunden hätten und unter Verkleinerung ihres Volumens die Zwischenräume verkleinerten.

In anderer Form wurde die Erscheinung an einer Pastille beobachtet, die während des Erhitzens auf 540° nur an zwei Punkten gestützt war. Sie hatte sich nach unten durchgebogen, was bei der geringen Länge der Pastille (1,14 cm) nur denkbar ist, wenn sie sich in einer Art zähflüssigem Zustand befunden hat, bei einer Temperatur, die beträchtlich unter der Schmelztemperatur liegt.

---

[1]) Zeitschr. phys. Ch. **15**, 64.

IV. Zusammenfassende Charakteristik der Silberarten.

Zusammenhang zwischen Form und Bildungsbedingungen.

Alle untersuchten Silberarten haben sich als chemisch einheitlich und gleichartig erwiesen und unterscheiden sich nur durch ihr physikalisches Verhalten. Es treten Unterschiede auf in Form, Farbe, Glanz, spezifischem Volumen, katalytischer Wirksamkeit u. a. m., aber sie alle werden nicht durch Unterschiede im Energiegehalt, also durch Polymorphie, verursacht. Daher sind Unterschiede der Erscheinungs- oder Bildungsform auf Grad und Art der Zerteilung und die damit zusammenhängenden Faktoren, besonders die Oberflächenentwicklung, zurückführbar. Massgebend für den Zerteilungsgrad des Silbers ist in erster Linie die chemische Reaktion, nach der es abgeschieden wurde. Wenn auch noch kein klarer Zusammenhang zwischen den speziellen chemischen Reaktionen und der Erscheinungsform festgestellt werden konnte, so war doch eine gewisse Gruppierung möglich, und ausserdem wurden die beobachteten Unterschiede durch Zurückführung auf Eigenschaften, wie sie bei der Untersuchung der Sinterung, der Lockerheit etc. zu Tage treten, vergleichbar gemacht.

Reaktionen, nach welchen Silber aus seinen Verbindungen abgeschieden wird, sind einteilbar in

Umsetzungsreaktionen,
Zersetzungen durch Wärme.

Das auf trockenem Wege abgeschiedene Silber ist in allen Formen amorph. — Durch eine sekundäre Reaktion kann es krystallinisch werden. — Auch das auf nassem Wege aus festen Verbindungen gewonnene Silber ist amorph. Zwischen den Umsetzungen und den Zersetzungen durch Wärme besteht ein zu beachtender Unterschied. Zersetzungen verlaufen nämlich bei wesentlich höhern Temperaturen als Umsetzungen. Die Versuche

haben aber gelehrt, dass die Form in zweiter Linie von äusseren Faktoren, unter ihnen ganz besonders von der Temperatur, abhängig ist.

Die durch Umsetzung auf trockenem und nassem Wege erhaltenen Silbermassen sind sehr locker, daher sehr sinterungsfähig, hellgrau, ohne Glanz und haben stark katalytische Wirkung. Sie schliessen sich nach dem Grade der Zerteilung dem kolloiden Zustande direkt an. In einigen Fällen konnten bei blossem Behandeln mit Wasser kolloide Lösungen erhalten werden. Ausserdem weist die Ausflockung der in Wasser fein verteilten Pulver auf die Analogie mit den Kolloiden hin.

Die durch Zersetzung durch Wärme dargestellten Arten haben mehr metallischen Habitus; sie sind weniger locker, zeigen teilweise makroskopisch, jedenfalls mikroskopisch Metallglanz. Ausserdem ist die katalytische Wirksamkeit bedeutend herabgesetzt.

In beiden Klassen lassen sich deutliche und charakteristische Kennzeichen jeder nach bestimmter Reaktion erhaltenen Form zu ordnen. Diese spezieller mit dem besonderen chemischen Vorgang zu verknüpfen, will ich hier nicht versuchen, da der Boden des unmittelbar Beobachteten nicht verlassen werden soll, obwohl sich gewisse Vorstellungen geradezu aufdrängen. Nur bez. der Bildung des Haarsilbers möchte ich die Vorstellung kurz darlegen, die sich durch die Versuche bei mir herausgebildet hat, weil über die Ursache dieser eigentümlichen Bildung mehrfach Ansichten geäussert worden sind.

Ich sehe den Unterschied der Reduktion von Schwefelsilber gegenüber der anderer Verbindungen und zugleich die Grundlage der besonderen Erscheinung darin, dass bei diesen die Zersetzung beträchtlich früher erfolgt als Verflüchtigung eintritt, Schwefelsilber aber unzersetzt verflüchtigt wird, ehe die Reduktion eintritt.

Zwar ist mir nicht gelungen, Schwefelsilber selbst im hohen Vakuum zu sublimieren (— es trat nur geringe Dissoziation ein —); dass jedoch Schwefelsilber bei den für die Reduktion in Betracht kommenden relativ hohen Temperaturen einen beträchtlichen Dampfdruck hat, geht aus den Versuchen von *Spring* hervor, der Schwefelsilber im Schwefeldampf umkrystallisierte, was tatsächlich leicht zu bewerkstelligen ist (s. o.). Die Abscheidung von Silber also erfolgt hier, wenigstens u. U., aus einer gasförmigen Verbindung. Das Silber muss sich danach vorübergehend, ehe es sich konden-

siert, in einem Zustand befinden, den man sehr wohl dem kolloiden vergleichen kann, in dem man z. B. das Metall in einem photographischen Entwickler annimmt, ehe es auf der Platte niedergeschlagen wird. Wie hier die Ausscheidung an den Stellen, wo sich Silberkeime finden, erfolgt, so wird sich auch das Silber aus dem gasförmigen System Ag_2S/H_2 besonders leicht an Stellen ausscheiden, wo etwas Silber vorhanden ist. Das niedergeschlagene Silber wirkt als Keim für weitere Ablagerung, und so sind die Bedingungen für das Wachsen einer Ausscheidung gegeben. Die Voraussetzung für ein Emporwachsen über die Ebene des ursprünglichen Sulfids ist natürlich, dass der Dampf sich bis zu einer gewissen Schichtdicke über das Sulfid lagert. Die charakteristische „Haar"bildung, das Wachsen in Strähnen möchte ich zurückführen auf das schlierenartige Aufsteigen, in dem notwendigerweise die Vermischung des schweren Ag_2S-Dampfes mit dem leichten Gas (Wasserstoff oder Sauerstoff) sich vollziehen wird. Dadurch findet auch die Reaktion gewissermassen in Schlieren, d. h. nicht gleichmässig über die ganze Masse statt und die haarförmigen Bildungen würden sich vollkommen erklären. Die Konzentration des Silbersulfids in der Gasschicht, der Partialdruck, nimmt natürlich nach oben hin, gegen das umgebende Gas ab; infolgedessen findet eine Verjüngung der Haare nach oben statt, da dann bei der Reduktion in den obern Schichten eine Verarmung an Silber eintreten muss. Die Schichtdicke, bis zu der Ag_2S-Dampf sich erhebt, damit auch die Länge der Haare nach der Reduktion, sind abhängig von dem Dampfdruck des festen Sulfids. Dieser ist bei gegebener Temperatur um so grösser, je feiner das Sulfid verteilt ist, wie ja auch feinkörnige Stoffe leichter löslich sind als grobkörnige. So erklärt sich die Beobachtung von *E. B. Münster* (s. *Vogt* l.-c.), dass kompaktes Schwefelsilber ziemlich kompaktes Silber liefert, poröses dagegen Haar- und Moossilber. Der Dampfdruck des Schwefelsilbers steigt natürlich auch mit der Temperatur. Gleichzeitig aber beginnt eine sehr starke Sinterung des Sulfids, die bald zum Krystallinwerden führt. So kommt es, dass gewöhnlich nur im Anfang der Einwirkung, sei es von Sauerstoff oder Wasserstoff, Haarbildung beobachtet wird, später aber kompaktes Metall entsteht. Umstände,

---

[1]) Es entspricht dies der Behauptung von Friedrich, dass nur da, wo schon Silber ist, Haarsilber entsteht.

die die Verflüchtigung des Schwefelsilbers begünstigen, fördern die Haarbildung. Dazu gehört z. B. gleichzeitige Erzeugung von Schwefeldampf, — der wie bei einer Destillation im Wasserdampfstrom — den schweren flüchtigen Stoff mitnimmt, und hierdurch erklärt sich die Erfahrung, dass unreines, schwefelhaltiges Silbersulfid leichter zu Haarsilberbildung Veranlassung gibt als reines.

V. Zusammenfassung.

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit lässt sich in folgende Punkte zusammenfassen:

1. Es wurde der Verlauf und die Bedingungen einer Anzahl von Reaktionen untersucht, bei denen metallisches Silber aus festen Verbindungen durch thermische Zersetzung oder Umsetzung mit gasförmigen Reduktionsmitteln ausgeschieden wird.

2. Das Hauptaugenmerk wurde dabei gerichtet auf die verschiedene Form, in der das Silber in den einzelnen Fällen auftritt. Zur Vergleichung wurde dabei das durch Reduktion fester und gelöster Silberverbindungen nach verschiedenen Methoden auf nassem Wege erhaltene Silber herangezogen.

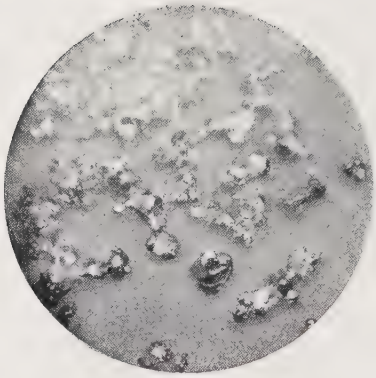
3. Die Unterschiede der erhaltenen Silbermassen wurden nach makroskopischem und mikroskopischem Befund so genau als möglich gekennzeichnet. Es wurden weiter nach einer Methode des chemischen Gleichgewichts und der des Potentials festgestellt, dass die Unterschiede zwischen ihnen nicht in einem verschiedenen Energiegehalt, ebensowenig wie in verschiedener Dichte zu suchen sind, dass aber, wie aus der Wasserstoffperoxydkatalyse geschlossen werden kann, die Oberflächenentwicklung und damit die Art und der Grad der Zerteilung des Silbers in den durchweg amorphen Produkten wesentlich verschieden ist.

4. Um die Wirkung der äusseren Umstände, besonders der Temperatur, auf die Bildungsform beurteilen zu können, zugleich um die Unterschiede in der Art der Zerteilung genauer zu erfassen, wurde der Vorgang der Hitzesinterung eingehend studiert.

Des weitern wurde versucht in der Untersuchung der Beziehungen zwischen natürlicher und scheinbarer Dichte eine Methode zur Charakterisierung der amorphen Silbermassen zu entwickeln, die auf die „Lockerheit" als vergleichbare Eigenschaft führt.

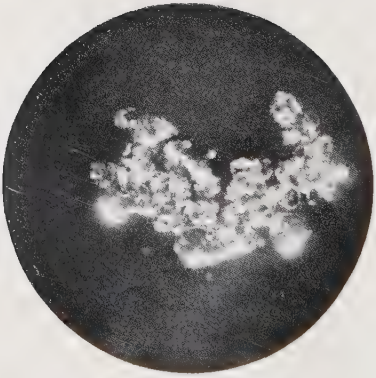
5. Schliesslich wurden zwischen Bildungsform und Darstellungsart bestimmter Silberarten bestimmte Beziehungen hergestellt.

Anhang I.



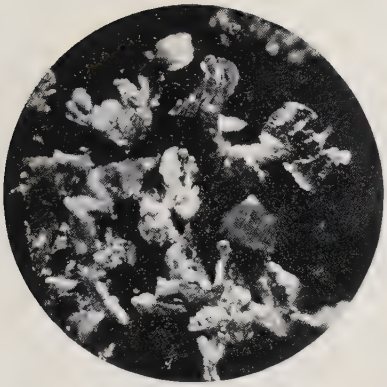
I. S. aus Silbernitrit
28 × vergr.

II. S. aus $AgNO_3$ durch SO_2 gefällt
56 × vergr.

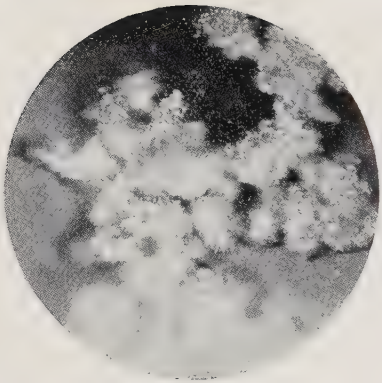


III. Silberkrystalle, erhalten beim Erhitzen von amorph. Silberpulver in geschmolz. $AgNO_3$
54 × vergr.

IV. Silberkrystalle, erhalten beim Erhitzen von amorph. Pulver in geschmolz. $AgNO_3$
125 × vergr.



V. Münzsilber, gefeilt
97 × vergr.

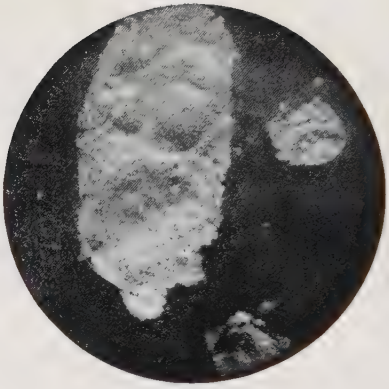


VI. S. aus Silberoxyd durch Erhitzen
28 × vergr.

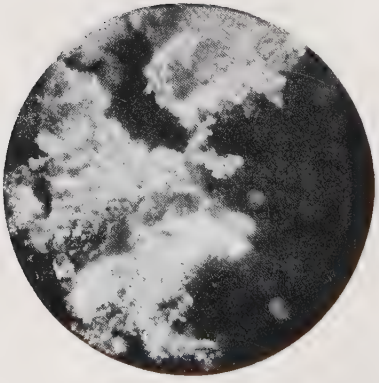
VII. S. aus Silberkarbonat (350 °)
125 × vergr.

VIII. S. aus Ag_2O durch Wasserstoff red·
97 × vergr.

IX. S. aus $Ag_2C_2O_4$ durch Explosion
28 × vergr.

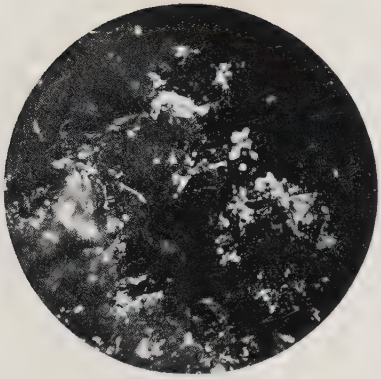


X. Blattsilber in O_2 erhitzt; 450°
97 × vergr.

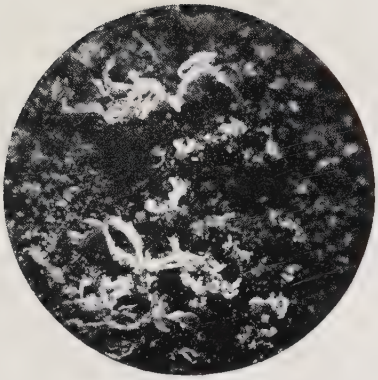


XI. Blattsilber in H_2 erhitzt; 450°
97 × vergr.

XII. Krystall. Schwefelsilber
97 × vergr.



XIII. Ag_2S in H_2 reduziert
97 × vergr.



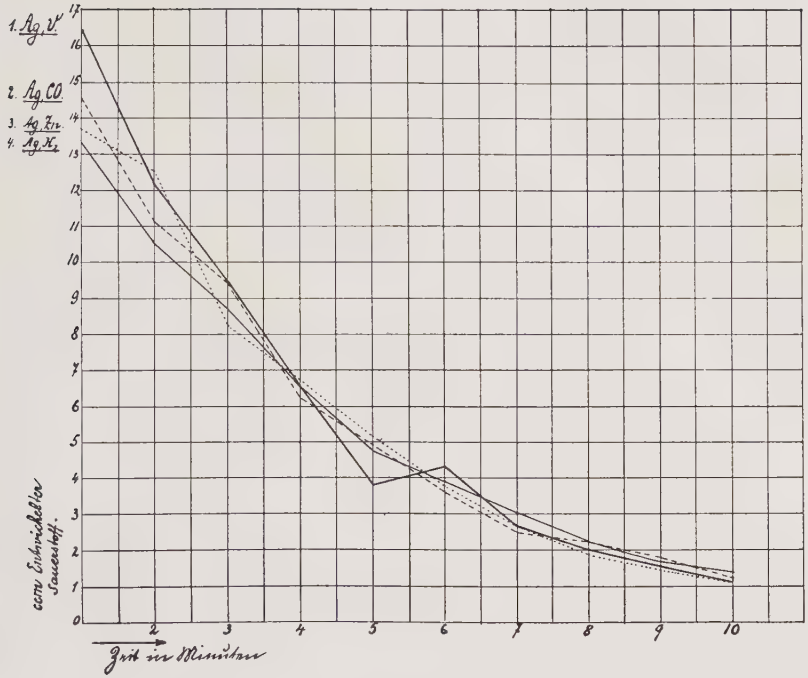
XIV. Haarsilber auf Schwefelsilber
56 × vergr.

XV. „Silberhaare“
97 × vergr.

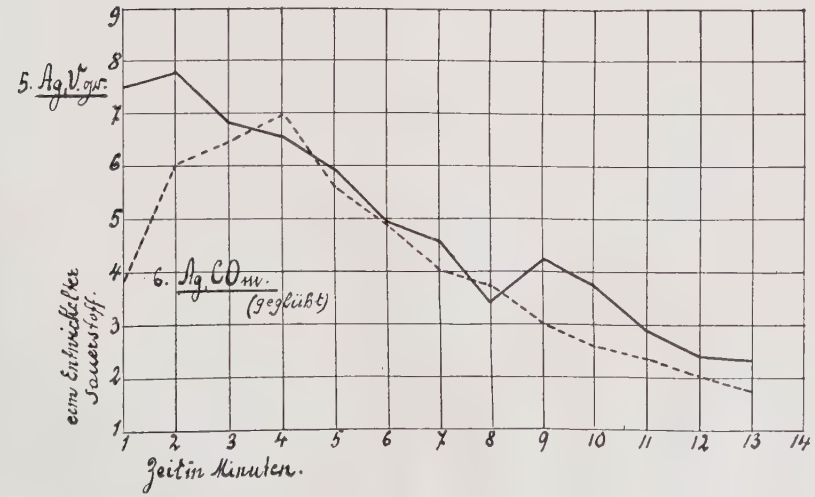
XVI. Blattsilber

Anhang II.

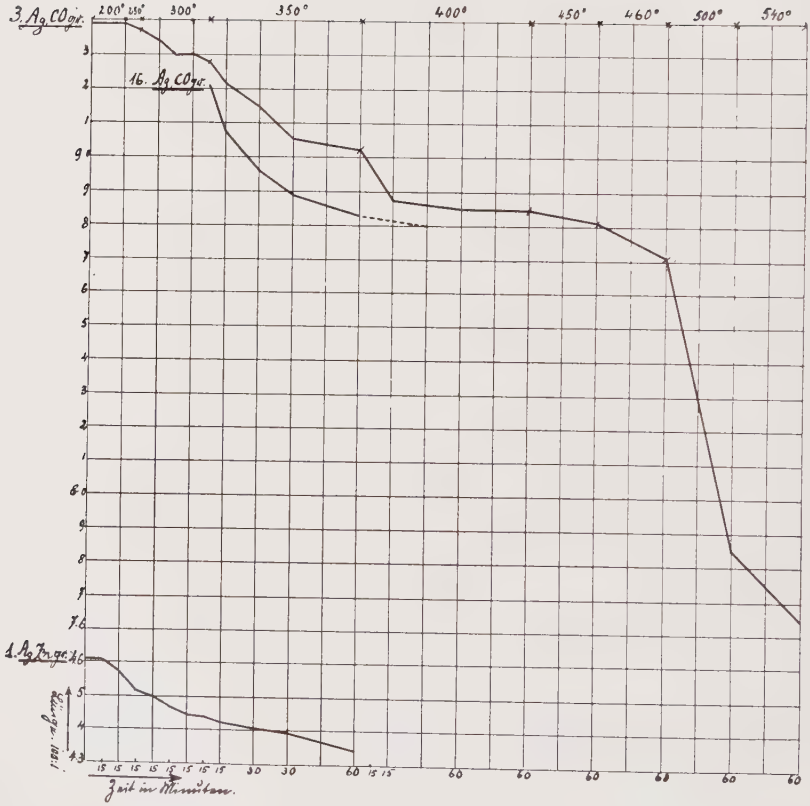
Tafel I.



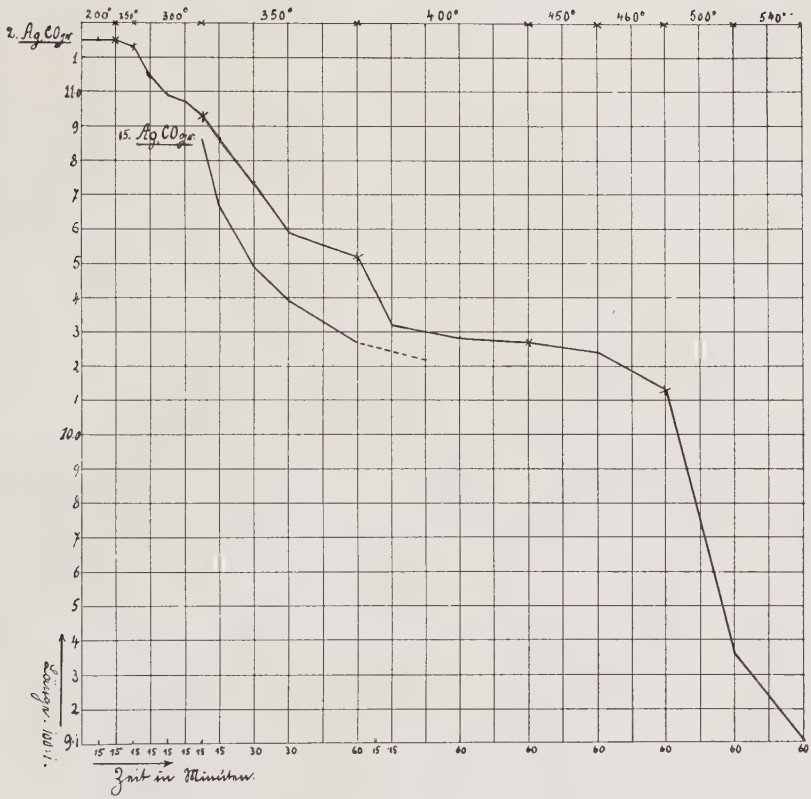
Tafel II.



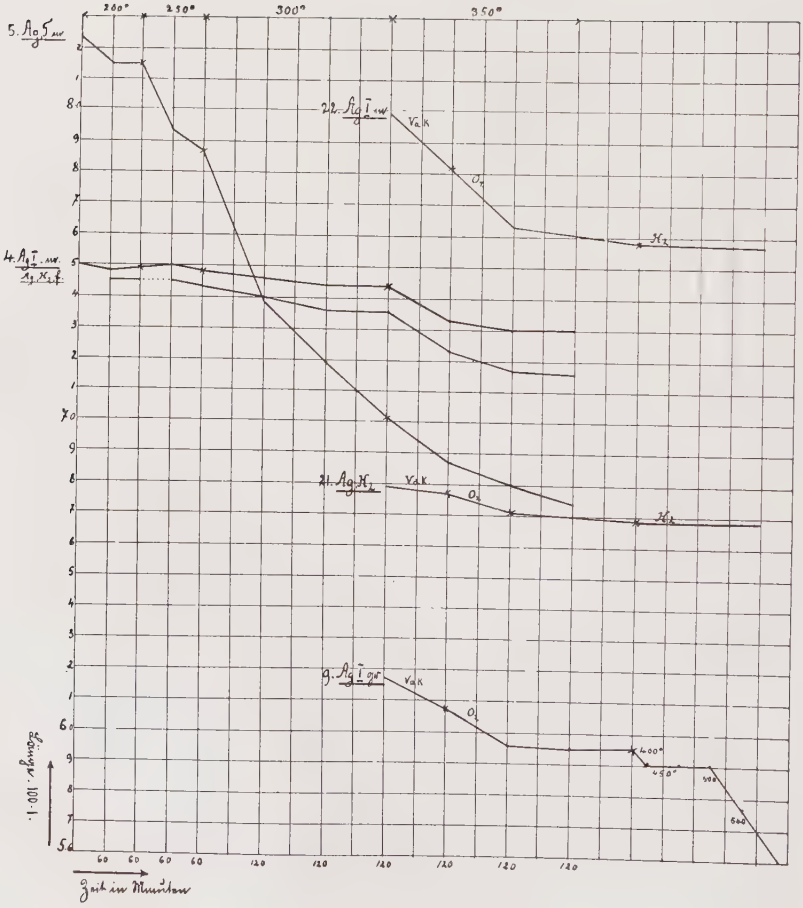
Tafel III.


3. Ag CO gr.
200°
250°
300°
350°
400°
450°
460°
500°
540°
16. Ag CO gr.
1. Ag Tr. gr.
Zeit in Minuten.

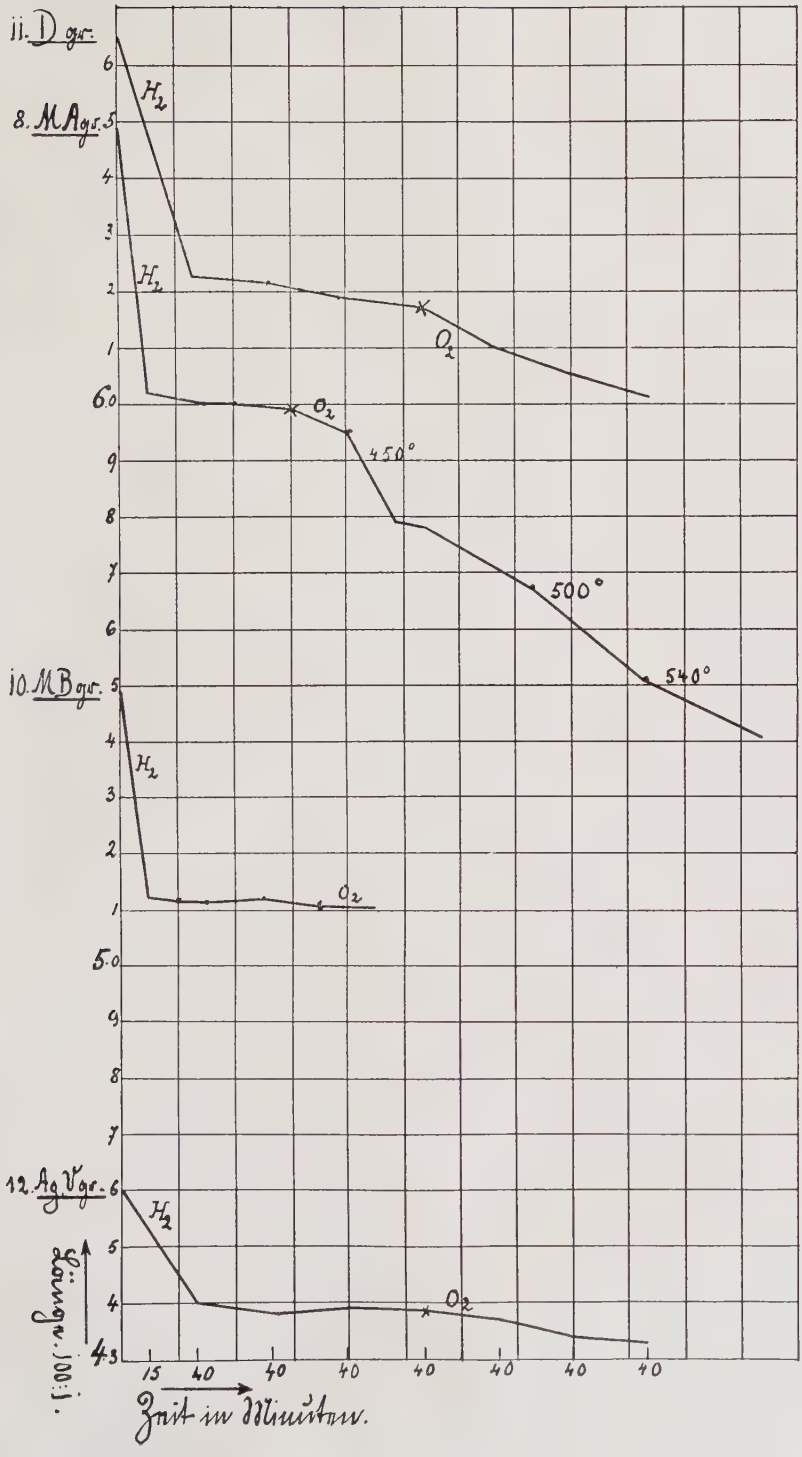
Tafel IV.


2. $AgCO_{3H}$
15. $AgCO_{3H}$
200°
350°
300°
350°
400°
450°
460°
500°
540°
Zeit in Minuten

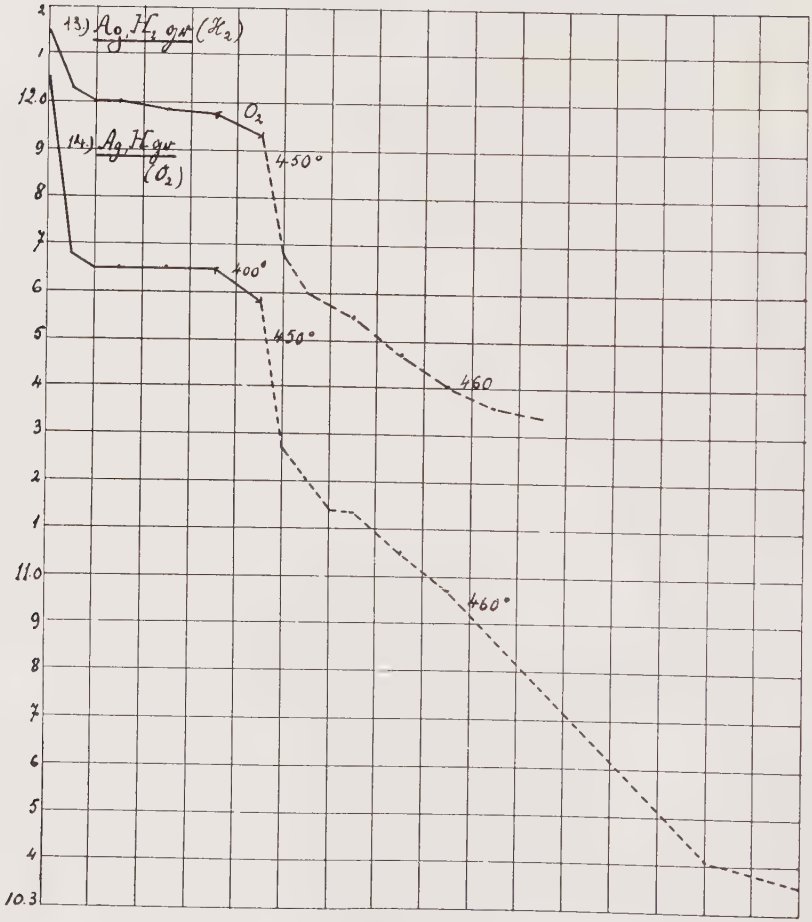
Tafel V.


200°
250°
300°
350°
5. Ag ζ_{uv}
2a. Ag $\tilde{J}_{uv}$ $V_a K$
O_2
H_2
4. Ag $\tilde{J}_{uv}$ / $Ag, H_2 \tilde{J}$
2b. Ag, H_2 $V_a K$
O_2
H_2
9. Ag $\tilde{J}_{gr}$ $V_a K$
O_2
400°
450°
500
600
Zeit in Minuten
60 60 60 60 120 120 120 120 120 120

Tafel VI.


11. D 0gr.
8. MA 0gr.5
10. MB 0gr.
12. Ag V 0gr.
H2
O2
450°
500°
540°
Zeit in Minuten.
15 40 40 40 40 40 40 40

Tafel VII.



Lebenslauf.

Ich, Emil Eydmann, Sohn des Hüttenwerkbeamten Georg Eydmann, evangelischer Konfession, wurde am 26. September 1886 zu Zinsweiler im Unter-Elsass geboren. Von Ostern 1892 bis Ostern 1896 besuchte ich die Volksschule in Zinsweiler, von Ostern 1896 bis Herbst 1899 die Lateinschule in Niederbronn, von Herbst 1899 bis Herbst 1901 die Realschule in Buchsweiler, wo ich die Einjährig-Freiwilligen-Prüfung bestand. Herbst 1901 trat ich in die Oberrealschule beim Kaiserpalast in Strassburg ein und erwarb mir im Herbst 1904 das Zeugnis der Reife. Ich studierte dann bis zum Wintersemester 1909/10 an der Kaiser Wilhelms-Universität in Strassburg, von Herbst 1909 bis Ostern 1911 an der Universität Bern. Während dieser Zeit war ich am chemischen Laboratorium der Universität zweiter Assistent von Prof. Dr. Kohlschütter. Im Sommersemester 1911 war ich wieder in Strassburg immatrikuliert. Vom 1. Oktober 1911 bis 30. September 1912 genügte ich meiner Militärpflicht als Einjährig-Freiwilliger beim Grossherzoglich Mecklenburgischen Jäger-Bataillon No. 14 in Colmar.